No. 8134
DEPARTMENT OF
543
B 62 c
LIBRARY OF
Vol. 1.
University of Illinois.
Books are not to be taken from the Library Room.

UNIVERSITY OF LIBRARY ILLINOIS

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden

der

Gross-Industrie, der Versuchsstationen und Handelslaboratorien.

Unter Mitwirkung

von

C. Balling, M. Barth, C. Bischof, E. Büchner, P. Jeserich, C. Kretzschmar, O. Mertens, A. Morgen, J. Nessler, R. Nietzki, E. Scheele, A. Stutzer

herausgegeben

von

Dr. Fr. Böckmann,

Chemiker der Solvay'schen Sodafabrik zu Wyhlen.

Mit 62 in den Text gedruckten Abbildungen.

Erster Band.

UNIVERSITY OF LIBRARY ILLINOIS

Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1884.

543
B62c
v.1

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn

P. De Wilde

Professor an der Universität in Brüssel, Ritter hoher Orden

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Herausgeber.

UNIVERSITY OF
LIBRARY
ILLINOIS.

8139

Vorwort.

Das vorliegende Werk soll, abgesehen von seinem einleitenden ersten Theile, dem unmittelbaren praktischen Gebrauche im Laboratorium dienen.

Bei der ausserordentlichen, stets zunehmenden Wichtigkeit der Analyse für alle der Praxis sich widmenden Chemiker — d. h. für die überwiegende Mehrzahl unserer Fachgenossen — ist ein derartiges, die **gesammte praktisch-analytische Thätigkeit** der Fabriken, Versuchsstationen, Handelslaboratorien, Nahrungsmittel-Untersuchungsämter, gerichtlich-chemischen und hygienisch-chemischen Laboratorien umfassendes, durchaus zuverlässiges Nachschlagebuch um so mehr ein entschiedenes Bedürfniss geworden, als die vielfachen Berührungspunkte der verschiedenen praktisch-chemischen Berufsarten dem Analytiker die Kenntniss der analytischen Methoden fast jeder anderen Branche unentbehrlich machen und als jede dieser Branchen ihre eigenthümlichen analytischen Untersuchungsmethoden hat, welche sie von Jahr zu Jahr verbessert und vervollständigt.

Die in der analytischen Praxis immer bemerkbarer werdende Tendenz, für alle wichtigeren Untersuchungsmethoden feste, in ganz bestimmten Vorschriften und Zahlenverhältnissen sich ausdrückende Normen an Stelle der von den Einzelnen willkürlich zu wählenden Methode zu setzen, hat noch mehr dazu beigetragen, die chemisch-technische Analyse zu einem selbständigen Zweig der analytischen Chemie zu machen. Mit einem Worte, es genügt für den in der Praxis stehenden oder in die Praxis eintretenden Chemiker nicht mehr, die Methoden der quantitativen Analyse, wie sie in den Laboratorien der Hochschulen gelehrt und geübt werden, zu beherrschen, sondern er muss auch die den einzelnen praktischen Berufszweigen eigenthümlichen analytischen Untersuchungsmethoden kennen und auszuüben verstehen.

Ein Nachschlagebuch, welches zum ersten Male das ganze Gebiet der „praktischen“ Analyse umfassen sollte, schien dem Herausgeber folgenden Bedingungen entsprechen zu müssen:

1. Herausgeber und Mitarbeiter eines solchen Werkes müssen unbedingt mitten in der analytischen Praxis stehen. Der Herausgeber muss seinerseits das so eigenartige analytische Controlwesen der chemischen Grossindustrie aus persönlicher Erfahrung kennen.
2. Das Werk muss sich gleich gut für den in der Praxis stehenden wie für den in die Praxis erst eintretenden Chemiker eignen. Ersterem soll es ein zuverlässiger analytischer Rathgeber für seine und alle anderen Branchen sein, letzterem soll es einen vollkommen klaren Einblick in das Wesen der chemisch-technischen Analyse und in die analytischen Anforderungen jeder Branche gewähren.
3. Es sind nur wirklich bewährte, rasch und relativ einfach ausführbare Methoden zu wählen.
4. Dem praktischen Zwecke eines Nachschlagebuches entsprechend muss möglichste Uebersichtlichkeit bei knapper und präciser Ausdrucksweise erstrebt werden.
5. Zum Verständniss der analytischen Controle in Fabriken ist zuweilen ein ganz kurzer, orientirender Hinweis auf die technische Seite der Fabrikation unbedingt nöthig.

Möge der competente Leser beurtheilen, inwieweit Herausgeber und Mitarbeiter diese Ziele erreicht haben. Jedenfalls wurde dieses Werk mit Lust und Liebe zur Sache und mit dem ernsten Bestreben, etwas Brauchbares zu liefern, geschrieben!

Die am Schlusse des zweiten Bandes beigefügten Factoren und Honorartarife werden dem Analytiker nicht unwillkommen sein. Manches, wie der vom analytischen Controlwesen handelnde erste Theil und das so wichtige Capitel der analytischen Untersuchungsmethoden der Theerfarbenfabriken, ist in diesem Werke überhaupt zum ersten Male, resp. zum ersten Male von competenter Seite besprochen.

So möge denn unser gemeinsames Werk, dessen äussere Ausstattung dem bewährten Rufe der Verlagsfirma entspricht, unseren Fachgenossen Nutzen bringen! Möge es auch zugleich seinen Theil zur allseitigen Ausbildung unserer jungen Chemiker und zur vollkommenen Wiedergewinnung der analytischen Arbeitsfreudigkeit beitragen!

Wyhlen, im Oktober 1883.

Der Herausgeber.

Inhaltsverzeichniss des ersten Bandes.

Erster Theil.

Die analytischen Operationen der chemischen Grossindustrie.

	Seite
I. Einleitung	3
II. Die vereinfachenden Modificationen der chem.-technischen Analyse. . .	8
1. Qualitative Analyse	8
2. Quantitative Analyse	11
a) Das Pulvern der Substanz	11
b) Das Abwägen der Substanz	12
c) Das Auflösen u. Verdampfen	16
d) Das Ausfällen und Stehenlassen des Niederschlages . .	18
e) Das Filtriren	19
f) Das Auswaschen	21
g) Das Trocknen und Glühen	22
III. Die Ausführung d. Fabrikanalysen	24
1. Allgemeines	24
2. Die Probenahme	24
a) Feste Materialien (Roh-, Betriebs- und Endproducte . .	25
b) Flüssige Materialien. . .	29
c) Probenahme der Gase . .	31
3. Die Fabriktitrirjungen und ihre Functionen	31
4. Die Laboratoriumsanalysen . .	33
a) Das Sammeln, Auswechseln und Aufbewahren der Proben.	33
b) Die Analysen der Laboratoriumstitrirjungen	34
c) Die Analysen des Chemikers	36
5. Das Eintragen der Analysenresultate	39
6. Der Rapport	43
7. Berechnung, Zusammenstellung und Begutachtung der Analysen	44
8. Die Wochen- und Monatsmittel	48
9. Inventaraufnahme	49
10. Die innere Einrichtung der Fabriklaboratorien	51
11. Die äussere Stellung des Fabrik-Analytikers	56

Die in Fabriklaboratorien gebräuchlichen wichtigeren analytischen Apparate.

	Seite
I. Die Bunte'sche Bürette .	59
II. Der Orsat'sche Apparat .	68
III. Die Winkler'sche Bürette	70
IV. Apparate zur raschen Bestimmung der Kohlensäure	73
1. Der Scheibler'sche Apparat . .	73
2. Bestimmung der Kohlensäure durch Messen des von ihr verdrängten Wassers	75
3. Bestimmung durch Absorption .	76
V. Der Liebig'sche Apparat	78
VI. Lunge's Nitrometer. . .	80
VII. Das Knop-Wagner'sche Azotometer	82
VIII. Schlämmapparate . . .	85
1. Der Nöbel'sche Apparat . . .	85
2. Der Schöne'sche Apparat. . .	88

Die Maassanalyse.

Seite

I. Die in der Technik gebräuchlichen Indicatoren 92
Allgemeines 92
1. Lackmus 93
2. Methyl-Orange 95
3. Corallin 95
4. Phenolphtaleïn 96
5. Fluorescein 96
6. Phenacetolin 96
7. Cochenilletinctur 97
8. Curcumapapier 97
9. Hämatoxylinpapier 98
II. Die in der Technik gebräuchlichen titrirten Lösungen 98
Allgemeines 98
1. Titrirte Schwefelsäure 98
„Fabriksäure“ 98
$^1/_2$ Normalschwefelsäure . . 99
2. Titrirte Natronlauge 100
3. Titrirtes kohlensaures Natron . 101
4. Nicht normale Schwefelsäure und Barythydrat 101
5. Silberlösung 103
6. Chamäleonlösung 103
7. Oxalsäure 104

Seite

8. Normalsalpetersäure und Normalsalzsäure 104
9. Die bei Untersuchung der k. Dünger gebräuchlichen Lösungen 104
a) Concentrirte Molybdänlösung 105
b) Verdünnte Molybdänlösung 105
c) Magnesia-Mixtur 105
d) Essigsaure Natronlösung . 105
e) Titrirte Kalkphosphatlösung 105
f) Titrirte Uranlösung . . . 106
g) Citronenensaures Ammoniak 107
h) Bromnatronlauge 107
i) Platinlösung 107
10. Fehling'sche Lösung 107
11. Nessler's Reagens 107
12. Schaffgot'sche Lösung 108
Anhang: Die Verarbeitung einiger Rückstände 108
1. Platinrückstände 108
2. Molybdänrückstände 109
3. Uranrückstände 110
4. Silberrückstände 111

Zweiter Theil.

Chemische Fabriken.

Seite

Allgemeines 115
I. Schwefelsäure 116
1. Das Rohmaterial für die Erzeugung der schwefligen Säure 116
a) Schwefel 116
b) Die Pyrite 116
α) Herstellung der Durchschnittsprobe 116
β) Feuchtigkeitsbestimmung . . 117
γ) Schwefelbestimmung . . . 118

Seite

δ) Die Kupferbestimmung . . 123
ε) Die Arsenbestimmung . . . 125
ζ) Die Bestimmung der übrigen Bestandtheile 127
c) Die Reinigungsmasse der Gasfabriken 128
2. Die Kiesabbrände 128
a) Probenahme 128
b) Schwefelbestimmung 128
c) Kupferbestimmung 129
3. Prüfung der Röstgase . . . 129
Bestimmung der schwefligen Säure nach Reich 130

Seite

4. Die Controle des Bleikammerbetriebes 132
a) Stärke der Kammersäure, Temperatur der Bleikammern, Farbe der Kammergase 133
b) Gehalt der Kammergase an Salpetergasen und colorimetrische Prüfung auf dieselben 133
5. Die Prüfung der Nitrose des Gay-Lussac's 134
a) Kaliumbichromat-Methode . . . 134
b) Prüfung der Nitrose mit dem Nitrometer Lunge's 135
c) Tabellen zum Gebrauch des Nitrometers . . . . . 136—148
6. Die Untersuchung der aus dem Gay-Lussac austretenden Gase 148
a) Bestimmung des Sauerstoffs . . . 148
b) Bestimmung der schwefligen Säure 148
c) Bestimmung der salpetrigen Säure 148
d) Bestimmung des Stickoxyds nach Lunge 149
7. Die Prüfung der Schwefelsäure 150
a) Ermittelung der Stärke 150
α) Bineau's Tabelle 150
β) Kolb's Tabelle 151
b) Die Prüfung der Schwefelsäure auf Verunreinigungen 152

II. Das Sulfat 154
1. Das Kochsalz 154
a) Herstellung der Durchschnittsprobe 154
b) Bestimmung der Feuchtigkeit . . 154
c) Bestimmung des Chlornatriums . . 154
d) Bestimmung der übrigen Bestandtheile 155
2. Die Schwefelsäure 155
3. Prüfung des Sulfates . . . 155
a) Freie Säure 155
b) Kochsalz 155
c) Vollständige Analyse 156
d) Probenahme des Sulfats 157
4. Die Prüfung der als Nebenproduct gewonnenen Salzsäure 157
a) Stärke der Säure (mit Tabelle) . 157
b) Prüfung der Salzsäure auf fremde Bestandtheile 158

Seite

III. Die Darstellung der Soda . 160
1. Prüfung der Rohstoffe . . 160
a) Die Kohle 160
b) Der Kalkstein 160
c) Das Sulfat 160
2. Der Sodaschmelzprocess . 161
(Prüfung der Ofengase.)
3. Die Rohsoda. 161
a) Aeussere Prüfung der Schmelze . 161
b) Bestimmung des schwefelsauren Natrons 162
c) Bestimmung des Schwefelnatriums . 163
d) Bestimmung des alkalischen Grades 164
e) Chemische Veränderung der Rohsoda bei längerem Liegen an der Luft 164
4. Die Rohsodalauge 164
a) Allgemeines 164
b) Prüfung der Rohsodalauge auf Schwefelnatrium, schwefelsaures Natron, Chlornatrium, kohlensaures Natron und Aetznatron 165
c) Ferrocyannatrium 166
d) Gesammt-Schwefel 168

IV. Die Soda 169
1. Allgemeines 169
2. Titer der Soda 170
3. Sonstige Untersuchung der calcinirten Soda 172
a) In Wasser Unlösliches 172
b) In verdünnter Säure Unlösliches . 172
c) Eisenoxyd und Thonerde 172
d) Kohlensaurer Kalk 173
e) Chlornatrium 173
f) Schwefelsaures Natron 173
g) Glühverlust 173
h) Spec. Gewicht der Soda 173
i) Beurtheilung der Soda auf Grund der Analyse 174
4. Krystallsoda und deren Mutterwasser 175
a) Krystallsoda 175
b) Mutterwasser 175
(Bestimmung von kohlensaurem Natron, Chlornatrium, schwefelsaurem Natron, Grade Bé. und spec. Gewicht, Wasser.)
5. Bicarbonat 176

Seite

Prüfung auf doppeltkohlensaures Natron und kohlensaures Natron nach Lunge 176

V. Der Sodarückstand 177

1. Allgemeines über die Schwefelregeneration 177

2. Untersuchung des unoxydirten Sodarückstandes auf lösliches und unlösliches Natron 177

a) Gehalt an kohlensaurem Natron . 177

b) Totalnatron 178

3. Untersuchung der oxydirten Schwefellaugen 178

4. Prüfung des regenerirten Schwefels der Sodarückstände 180

VI. Die kaustische Soda 181

1. Allgemeines 181

2. Prüfung des Aetznatrons . 181

3. Prüfung des Kalkschlammes 182

a) Analysen desselben 182

b) Bestimmung des Totalnatrons . . 182

VII. Die Salpetersäure 183

1. Prüfung des Chilisalpeters . 183

a) Herstellung der Durchschnittsprobe 183

b) Bestimmung von Kochsalz . . . 183

c) Bestimmung von Wasser 183

d) In Wasser Unlösliches 183

e) Schwefelsaures Natron 183

f) Direkte Bestimmung des salpetersauren Natrons mit Lunge's Nitrometer für Salpeter 183

2. Prüfung der Salpetersäure . 186

a) Gehaltstabelle von Kolb 186

b) Göbel'sche Tabelle 187

VIII. Der Chlorkalk 188

1. Die Prüfung des Braunsteins 188

a) Chlorbestimmung mittelst der Eisenmethode 188

b) Feuchtigkeit 189

c) Kohlensäure 189

d) Zum Aufschliessen erforderliche Salzsäure 189

2. Die Prüfung des Chlorkalkes (nach Penot) 190

3. Untersuchung des Weldonschlammes 191

Seite

a) Allgemeines über den Weldonprocess 191

b) Gehalt an Manganoxyd 191

c) Gehalt an Basis 191

d) Gesammtmangan 192

Anhang: Deakon's Chlorprocess 193

a) Allgemeines über denselben . . . 193

b) Prüfung des aus dem Chlorentwickelungsapparat tretenden Gasgemisches auf wirksames Chlor und Gesammtchlor 193

IX. Die Potasche 194

1. Chlorkalium 194

a) Stassfurter Chlorkalium 194

α) Bestimmung des Chlorkaliums 194

β) des Chlornatriums 195

γ) des Kalkes, der Magnesia, Schwefelsäure und Feuchtigkeit und des in Wasser Unlöslichen 196

b) Chlorkalium aus Schlempekohle . . 196

Bestimmung von Kali, Chlor, Schwefelsäure und der Alkalinität 196

2. Kalisulfat 197

a) Aus Stassfurter Chlorkalium . . 197

α) Bestimmung des Gesammtkalis 197

β) Gesammtschwefelsäure . . 198

γ) Freie Säure und Chlorkalium 198

δ) Feuchtigkeit und Rückstand 198

ε) Berechnung des vorhandenen schwefelsauren Natrons 198

b) Aus Schlempekohle 198

α) Bestimmung von Kali, Schwefelsäure, Alkalinität und Chlor . 198

β) Berechnung des vorhandenen kohlensauren Kalis und kohlensauren Natrons 199

3. Potaschschmelzen 199

a) Bestimmung der Gesammtalkalinität 199

b) Schwefelkalium und schwefelsaures Kali 199

c) Wasserlösliches Kali 199

d) Gesammt-Kali 199

4. Potasche 199

a) Schwefelsaures Kali 200

b) Chlorkalium 200

c) Gesammt-Kali, Alkalinität, Unlösliches 200

Seite

d) kieselsaures Kali, dreibasisch phosphorsaures Kali 201
e) Berechnung des kohlensauren Kalis und kohlensauren Natrons . . . 201
f) Bestimmung des Wassers 201
5. Schmelzrückstand 201
a) Gesammt-Kali 201
b) Wasserlösliches Kali 201
6. Potaschlauge 202
a) Spec. Gewicht 202
b) Aetzkali 202
c) Unterschwefligsaures Kali . . . 202
d) Ferrocyankalium 202
e) Berechnung von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron . . . 202

X. Kalisalpeter 203
a) Bestimmung des Chlornatriums . . 203
b) Bestimmung von Wasser, Rückstand und Fett 203
c) Analyse der Salpeterlaugen . . . 203
d) Analyse des als Abfallproduct erhaltenen Kochsalzes 204
e) Schlempekohle 205

XI. Explosivstoffe 206
A. Das Schiesspulver 206
1. Prüfung der Rohmaterialien 206
a) Der Salpeter 206
b) Der Schwefel 206
c) Die Kohlen 207
2. Analyse des Schiesspulvers 208
B. Schiesspulverähnliche Mischungen . 210
1. Einzelne Bestandtheile und qualitative Prüfung auf dieselben 210
2. Winke für den Gang der quantitativen Analyse . . . 211
C. Nitroglycerinhaltige Sprengstoffe . 212
1. Bestimmung des Nitroglyceringehalts 212
2. Analyse von Sprenggelatine 212
3. Analyse von salpeterhaltigen Dynamiten 212

XII. Handelsdünger 214
A. Allgemeine Untersuchungsmethoden der Handelsdünger 214
1. Die Stickstoffbestimmung . 214
a) Methode Will-Varrentrapp-Péligot 214

Seite

Thibault'sche Modification des Verfahrens 215
b) Methode Dumas 216
c) Bestimmung des als Ammoniak vorhandenen Stickstoffs 217
2. Die Bestimmung der Phosphorsäure 218
a) Einleitung 218
b) Gewichtsanalytische Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure und Gesammtphosphorsäure 219
α) Wagners Ausführung der Molybdän-Methode 221
β) Eine andere Modification der Molybdän-Methode 222
c) Maassanalytische Bestimmung der unlöslichen und Gesammtphosphorsäure 223
d) Maassanalytische Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure . . 223
e) Bestimmung der zurückgegangenen 224
3. Bestimmung des Kali . . . 226
4. Bestimmung der Kohlensäure 227
B. Probenahme und Vorbereitung der Probe zur Analyse 228
a) Herstellung eines guten Durchschnittsmusters 228
b) Probezieher 228
c) Vermischen feuchter oder nasser Proben mit Gyps 229
C. Specielle Vorschriften für die Untersuchungen 230
1. Untersuchung der Rohphosphate 230
a) Mineralphosphate 230
α) Phosphorsäure 230
β) Kohlensäure 231
γ) Feuchtigkeit 231
b) Guanophosphate 231
α) Phosphorsäure 231
β) Stickstoff 231
γ) Kohlensäure 221
δ) Wasser 231
ε) Sand, Thon und unlösliche Substanz 231
c) Knochenphosphate 232
α) Phosphorsäure 232
β) Stickstoff 232
γ) Kohlensäure 232

Seite

δ) Freier Kalk 232
ε) Wasser 232
ζ) Unlösliches 232
2. Untersuchung der Superphosphate 233
a) *In Wasser lösliche Phosphorsäure* . 233
b) *Dauer der Digestion* 233
3. Untersuchung des Salpeters 234
a) *Chilisalpeter* 234
α) Feuchtigkeit 234
β) Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia und Natron 234
γ) Kali 234
δ) Directe Bestimmung der Salpetersäure 235
ε) Unterscheidung von anderen Salzen 235
ζ) Verfälschungen 235
η) Berechnung des Stickstoffes und des salpetersauren Natrons . 236
b) *Kalisalpeter* 236
α) Feuchtigkeit 236
β) Stickstoff 236
γ) Kali 236
4. Untersuchung des schwefelsauren Ammoniaks 236
a) *Feuchtigkeit* 236
b) *Stickstoff* 236
c) *Qualitative Prüfung auf Schwefelcyanammonium* 236
5. Untersuchung des Blutmehles und Ledermehles . . . 237
a) *Feuchtigkeit* 237
b) *Stickstoff* 237
c) *Phosphorsäure* 237
6. Untersuchung d. Peruguanos 237
a) *Stickstoff* 237
α) Gesammtstickstoff 237
β) Stickstoff in Form von Ammoniak 238
γ) Stickstoff in Form von Salpetersäure 238
δ) Gehalt an organischem Stickstoff 238
b) Phosphorsäure 238
α) Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure 239

Seite

β) Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure 239
c) *Feuchtigkeit* 239
d) *Asche* 240
7. Untersuchung des aufgeschlossenen Peruguanos . 240
a) *Stickstoffbestimmung* 240
b) *Lösliche Phosphorsäure* 240
8. Untersuchung des Knochenmehles 240
a) *Stickstoff* 240
b) *Phosphorsäure, Sand, Asche* . . 240
c) *Feuchtigkeit* 240
9. Untersuchung des aufgeschlossenen Knochenmehles 241
a) *Stickstoff* 241
b) *Lösliche Phosphorsäure* 241
c) *Gesammtphosphorsäure* 241
10. Untersuchung des Hornmehls, Fischmehls (Fischguano) und Fleischmehls . 241
a) *Stickstoff* 241
b) *Phosphorsäure* 241
c) *Asche, Sand (Thon)* 241
d) *Feuchtigkeit* 241
11. Untersuchung der Kalisalze 241
a) *Wasser* 241
b) *Unlösliches* 241
c) *Kali* 242
α) Kalisalze mit weniger als 20% Kali 242
β) Kalisalze mit 20—30% Kali 242
γ) Kalisalze mit 30—40% Kali 242
δ) Kalisalze mit mehr als 40% Kali 242
12. Untersuchung der Düngergemische 243
a) *Stickstoff* 243
α) in Form von Ammoniaksalz 243
β) in organischer Form . . . 243
γ) in Form von Salpetersäure 243
δ) in verschiedenen Formen . 243
b) *Wasser* 243
c) *Phosphorsäure* 243
d) *Kali* 243

Seite

Theerfarben.

Erste Abtheilung.

Die in der Theerfarbenfabrikation zur Verwendung kommenden Rohproducte und Halbfabrikate 245

I. Rohproducte aus dem Steinkohlentheer 245

Einleitung 245

1. Benzol 245

Benzol für Blauanilin und Rothanilin 246

Nachweis von Schwefelkohlenstoff im Benzol 247

Nachweis von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe 247

2. Toluol 247

3. Xylol 247

Orthoxylol 247

Metaxylol 248

Paraxylol 248

4. Naphtalin 248

5. Anthracen 248

Luck'sche Anthracenbestimmung . . 249

Prüfung auf Carbazol 250

6. Nitrobenzol 250

Leichtes und schweres Nitrobenzol . . 250

Siedepunkt und spec. Gewicht einiger Proben von leichtem Nitrobenzol . 251

Zusammensetzung, spec. Gewicht und Siedepunkt des schweren Nitrobenzols 251

7. Nitrotoluol 251

Orthonitrotoluol 251

Paranitrotoluol 251

Technische Anwendung 251

8. Nitronaphtalin 251

9. Dinitrobenzol 252

10. Anilinöl 252

Quantitative Zusammensetzung . 252

a) *Anilin* 252

Tabelle von Alexejeff über die gegenseitige Löslichkeit von Anilin und Wasser 253

Erkennung von freiem Anilin bei Gegenwart eines Anilinsalzes 253

Verschiedene Löslichkeit des Sulfats und Chlórhydrats . . . 253

Reactionen des Anilins . . . 253

Seite

b) *Toluidin* 254

α) Orthotoluidin 254

Eigenschaften der Base und ihrer Salze 254

Rosenstiehl'sche u. Nietzki'sche Probe 254

β) Metatoluidin 254

Eigenschaften 254

Unterscheidung von Orthotoluidin 254

γ) Paratoluidin 254

Trennung vom Orthotoluidin . 254

c) *Xylidin* 254

Prüfung der technischen Anilinöle 255

Siedepunktsbestimmung . . . 255

Spec. Gewicht 256

Verunreinigung der Oele mit Nitrobenzol und Kohlenwasserstoffen 256

Blauanilin 257

Siedepunkts- und spec. Gewichtsverhältnisse einiger Handelsmuster 257

Rothanilin 257

Nachtheilige Einwirkung hochsiedender Basen auf den Fuchsinprocess 258

Siedepunkts- und spec. Gewichtsverhältnisse einiger Rothöle 258

Bestimmung des Paratoluidins im Rothöle nach Merz und Weith 258

Bestimmung des Orthotoluidins nach Monnet, Reverdin und Nölting 258

Unsicherheit dieser Methode bei hohem Gehalt an Orthotoluidin 259

Bestimmung des Anilins und Paratoluidins durch Titration mit ätherischer Oxalsäure 259

Anilin für Safranin 259

Fuchsinechappés 259

Flüssiges Toluidin 259

Siedepunkts- und spec. Gewichtsverhältnisse einiger Handelssorten 259

Rosenstiehl'sche Methode zur Trennung des Ortho- und Paratoluidins 260

Seite

Modification der Methode nach Lorenz 260
11. Xylidin 260
12. Methylanilin 261
a) Monomethylanilin 261
b) Dimethylanilin 261
Charakteristische Reactionen des Dimethylanilins 262
Verhalten verschiedener technischer Dimethylaniline hinsichtlich Siedepunkt u. spec. Gewicht 262
Verunreinigungen des Dimethylanilins 262
Bestimmung des im Dimethylanilin vorhandenen Monomethylanilins nach Boasson und Nölting 262
13. Diphenylamin 263
14. Methyldiphenylamin . . . 263
15. Naphtylamin 264
a) α-Naphtylamin 264
b) β-Naphtylamin 264
Unterscheidung von α-Naphtylamin 264
Anforderungen an das technische Product 265
Verunreinigungen 265
16. Phenol (Carbolsäure) . . . 265
17. Kressol (Kressylalkohol) . 265
a) Orthokressol 265
b) Metakressol 265
c) Parakressol 266
18. Naphtol 266
a) α-Naphtol 266
b) β-Naphtol 267
19. Resorcin 267
20. Sulfanilsäure (Amidobenzolsulfosäure) 268
Titrimetr. Gehaltsermittelung . 268
21. Benzylchlorid 268
Verunreinigungen 269
Verhalten des technischen Benzylchlorids bei der Destillation . . . 269
Chlorbestimmung 269
Verunreinigung mit Benzotrichlorid . 269
22. Benzalchlorid (Benzylenchlorid) 269
23. Benzotrichlorid (Phenylchloroform) 270

Seite

24. Benzaldehyd (Bittermandelöl) 270
25. Benzoësäure 271
Anforderungen an das Handelsproduct 271
Titrimetrische Bestimmung 271
26. Zimmtsäure 272
27. Phtalsäure und Phtalsäureanhydrid 272
28. Anthrachinon 273
Untersuchung auf Reingehalt . . . 273

II. Sonstige Rohproducte . . . 273
1. Methylalkohol (Holzgeist) 273
Kriterien der Reinheit 274
Spec. Gewicht von Gemischen des Methylalkohols mit Wasser . . . 274
Quantitative Bestimmung des Methylalkohols nach Krell 274
Modification der Methode von Krämer und Gordski 275
Bestimmung des Acetons nach Krämer 275
Prüfungsmethode des Methylalkohols nach Beschluss einiger Holzgeistproducenten 276
2. Chlormethyl 276
3. Jodmethyl 277
Prüfung auf Reinheit 277
4. Bromäthyl 277
Verunreinigungen 277
5. Jodäthyl 277
6. Essigsäure 278
Roscoe'sche Tabelle 278
Rüdorff's Tabelle 278
Werthbestimmung 279
Gehalt der verdünnteren Säure an empyreumatischen Bestandtheilen . . 279
Technische Prüfung des Eisessigs auf Reinheit 279
Nachweis von schwefliger Säure . . 279
7. Oxalsäure 280
Verunreinigungen des Handelsproductes 280
Titrimetrische Werthbestimmung . . 280
Franz's Tabelle des spec. Gewichtes wässriger Oxalsäurelösungen . . 280
8. Jod 280
Gehalt an Chlorjod und Jodcyan . . 280
Titrimetrische Bestimmung 281
9. Brom 281

Seite

10. Zinkstaub 281
Bestimmung des Zinkgehaltes nach R. Fresenius 281
und nach Drewsen 282
11. Chlorzink 282
Anforderungen an das technische Product 282
Krämers Tabelle zur Ermittelung des Chlorzinkgehaltes aus dem spec. Gewichte 283
12. Kupferchlorid 283
Franz's Tabelle 283
13. Eisenchlorid 284
Verunreinigung mit Eisenchlorür . . 284
Verunreinigung mit Salpetersäure . . 284
Franz's Tabelle 284
14. Zinnchlorür (Zinnsalz) . . 284
Gerlach's Tabelle 285
15. Zinnchlorid 285
Werthbestimmung 285
Gerlach's Tabelle 285
16. Arsensäure 286
Gehalt der in der Farbentechnik verwandten Lösung 286
Anforderungen an das technische Product 286
Prüfung auf Salpetersäure und arsenige Säure und Kalk 286
Nietzki's Tabelle 286
17. Rauchende Schwefelsäure 286
Benennungsweise des Handelsproductes 287
Winkler's Methode zur Gehaltsbestimmung 287
Gehaltsbestimmung sehr starker (bei gewöhnlicher Temperatur fester) Säuren 287
Winkler's Tabelle für bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säuren . . 288
Verunreinigungen 288
Bestimmung der schwefligen Säure . . 289
18. Ammoniakflüssigkeit . . . 289
Nachweis brenzlicher Bestandtheile . 289
Schwefelgehalt 289
19. Natriumnitrit (Salpetrigsaures Natron) 289
Procentgehalt des Handelsproductes . 289
Gehaltsermittelung nach Feldhaus . . 289

Seite

Modification von Kraft 290
Gehalt an freiem Alkali 290
20. Kaliumbichromat 290
Anwendung 290
Verunreinigung mit schwefelsaurem Kali 290
Titrimetrische Chromsäurebestimmung mit Eisenoxydulsalz 291

Zweite Abtheilung.

Die Farbstoffe 291
Allgemeines 291
Werthbestimmung der Farbstoffe durch quantitatives Färben gegen bekannte Vergleichsobjecte 291
Werthlosigkeit der sonstigen zur Werthbestimmung vorgeschlagenen Methoden 291
Feuchtigkeitsbestimmung reiner Farbstoffe 292
Verdünnung der Farbstoffe mit Kochsalz, Dextrin, Zucker etc. zur Erreichung einer bestimmten Normalstärke 292
Verhalten der Theerfarbstoffe zu der thierischen nnd pflanzlichen Faser 292
Neutralfarbstoffe 292
Säurefarbstoffe 293
Alkalifarbstoffe 293
Das Probefärben 293
Fehlergrenzen beim Einstellen zweier Färbungen 294
Prüfung auf Licht- und Waschechtheit 294
I. Farbstoffe, welche sich von organischen Basen ableiten . . 294
1. Rosanilin (Triamidotoluyldiphenylcarbinol 294
a) *Rosanilinchlorhydrat (Fuchsin)* . 295
Diamant-Fuchsin 295
Untersuchung des Fuchsins . 295
b) *Rosanilin (Base)* 295
Untersuchung 295
Färbeversuche 296
2. Rosanilinsulfosäure (Säurefuchsin, Fuchsin-S.) . . . 296
3. Hofmann's Violett (Triaethylrosanilin) 296

Seite

4. Methylviolett (Chlorhydrat des Pentamethylpararosanilins) 297
5. Gebläute (benzylirte) Violetts 298
6. Methylgrün 298
Verschiedene Marken desselben . . . 298
Abweichendes Verhalten von den übrigen Rosanilinderivaten hinsichtlich seiner färbenden Eigenschaften . 298
Färben auf Wolle 298
Färben auf Baumwolle 299
7. Jodgrün 299
8. Malachitgrün 299
Unterschied von Methylgrün 300
„Brillantgrün“ 300
9. Alkaligrün (Helvetiagrün) 300
10. Chrysanilin (Phosphin) . . 301
Grosse Beständigkeit 301
Vorzug des Phosphins vor dem Chrysoïdin 301
11. Ledergelb 301
12. Grenadin (Grenade, Cerise) 302
13. Safranin 302
Nichtfällbarkeit seiner Salze durch Alkalien 302
Charakteristische Farbenveränderungen durch Einwirkung concentrirter Säuren 302
Verschiedene Handelsmarken . . . 302
Verwendung 302
Verhalten gegen die Faser 303
Geringe Lichtbeständigkeit 303
14. Naphtalinrosa (Magdalaroth 303
Aehnlichkeit mit Safranin 303
15. Mauveïn (Perkin's Violett) 303
16. Anilinblau (Triphenylrosanilin) 304
Im Handel vorkommende Hauptgruppen seiner Salze 394
a) Spritblau 304
Verschiedene Handelsmarken . 304
Färben mit Spritblau . . . 304
b) Alkaliblau 305
Färben mit Alkaliblau . . . 305
c) Wasserblau 305

Seite

Verschiedene Handelsmarken . 305
Färben mit Wasserblau . . . 305
17. Diphenylaminblau 306
18. Methylenblau 306
II. Azofarbstoffe 307
Allgemeines 307
1. Amidoazobenzol 307
2. Chrysoïdin (Diamidoazobenzol) 308
3. Triamidoazobenzol (Phenylenbraun, Vesuvin, Manchesterbraun) 308
4. Amidoazobenzolsulfosäure (Säuregelb, Echtgelb) . . 309
5. Sulfo-Phenylamidoazobenzol (Diphenylaminorange, Orange IV, Tropäolin 00) . 309
Metanilgelb und Jaune N. 310
6. Sulfo-Dimethylamidoazobenzol (Orange III, Helianthin, Tropäolin D.) . . . 310
7. Sulfo-Oxyazobenzol (Tropäolin Y) 311
8. Sulfo-Dioxyazobenzol (Tropäolin 0, Resorcingelb) . . 311
9. Sulfoazobenzol-Alphanaphtol (Tropäolin 000 No. I, Orange I) 311
10. Sulfoazobenzol-Betanaphtol (Orange II, Tropäolin 000 No. II, Betanaphtolorange, Chrysaureïn) . . . 312
11. Sulfo-Oxyazonaphtalin (Echtroth, Roscellin, Orseillin No. 3) 312
12. Anisolroth (Ponceau G) . . 313
13. Farbstoffe aus β-Naphtoldisulfosäuren 313
Allgemeines 313
a) Ponceau R Azoxylol-Disulfobetanaphtol 313
b) Ponceau RR 314
c) Ponceau RRR 314
d) Bordeaux 314
e) Coccinin 314
14. Tetrazofarbstoffe 314
Allgemeines 314
a) Biebricher Scharlach 314

Seite

b) Croceïn-Scharlach 315
„Ponceau S.“ 316
III. Phtaleïne (Phtalsäurefarbstoffe) 316
Allgemeines 316
1. Resorcinphtaleïn (Fluoresceïn) 316
2. Eosin(Tetrabromfluoresceïn) 317
Färben mit Eosin 317
Verschiedene Handelsmarken . . . 317
3. Spriteosin (Primerose, Monoäthyleosin) 317
Cyanosin und Rose bengal 318
4. Dinitro-Dibromfluoresceïn (Safrosin, Napolin, Eosinscharlach) 318
5. Tetrajodfluoresceïn (Erythrosin) 318
IV. Nitrokörper 319
1. Trinitrophenol(Pikrinsäure) 319
2. Binitronaphtol (Naphtylamingelb, Martiusgelb) . . 319
3. Binitronaphtolsulfosäure (Naphtolgelb S) 320
4. Hexanitrodiphenylamin (Dipikrylamin, Aurantia) . . . 320
5. Binitrokresol 320
V. Induline und Nigrosine . . . 321
Allgemeine Reactionen der Induline . 321
VI. Rosolsäure (Aurin) 322
1. Gelbes Corallin 322
Pararosolsäure 322
Eigentliche Rosolsäure 322
2. Rothes Corallin (Päonin) . 322
VII. Anthracenfarbstoffe 323
Allgemeines 323
1. Alizarin (Dioxyanthrachinon) 323
Alizarinlacke 324
Die verschiedenen Färbungen dieser Lacke 324
Alizarinpaste und ihr Gehalt . . . 324
Färben mit Alizarin 324
Musterfärbungen im Laboratorium . 325
Beständigkeit gegen alkalische Chlorkalklösung 325
2. Nitroalizarin (Alizarinorange) 325

Seite

3. Alizarinblau 326
4. Purpurin (Trioxyanthrachinon 326
Isopurpurin 327
Flavopurpurin 327
Bildung des Isopurpurins und „Alizarins für Roth“ 327
Allgemeiner Gang für die chem. Untersuchung von Farbstoffen . 328
Untersuchung eines unbekannten Farbstoffes 328
Löslichkeit in Wasser und Alkohol 328
Färbeversuch 328
Erkennung eines Gemenges verschiedener Farbstoffe 328
Die wichtigeren Reagentien für die Identificirung bekannter Farbstoffe 328
Verhalten gegen Zinkstaub 329
„Küpenbildung“ 329
Spaltungsweise der Azofarbstoffe bei der Reduction 329
Saure Zinnchlorürlösung als Reductionsmittel 330
Ausziehen der Basen 330
Die Reactionen der wichtigsten Farbstoffe 330
I. Neutralfarbstoffe 330
1. Leicht löslich in heissem Wasser 330
a) Nüance Gelb bis Gelbbraun . . . 330
Chrysanilin, Chrysoïdin und Phenylenbraun 330
b) Nüance Roth 330
Rosanilin, Safranin, Naphtalinrosa 330
c) Nüance Violett 330
Mauveïn, Methylviolett . . . 331
d) Nüance Blau 331
Methylenblau 331
e) Nüance Grün 331
Methylgrün, Bittermandelölgrün 331
2. Unlöslich oder schwerlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol 331
a) Nüance Gelb 331
Amidoazobenzol 331
b) Nüance Violett bis Blau 331

Seite

Diphenylrosanilin, Triphenylrosanilin 331
II. Säurefarbstoffe 331
1. Löslich in Wasser 331
a) Nüance Gelb bis Orange 331
Echtgelb, Resorcingelb . . . 331
Orange IV, Orange III, Orange II, Orange G, Orange I . . . 332
Pikrinsäure 332
Binitronaphtol 332
Binitronaphtolsulfosäure . . . 332
Fluorescein 332
b) Nüance Roth 332
Säurefuchsin 332
Eosin 332
Erythrosin 332
Nopalin 333
Ponceau R, RR, RRR und G 333
Echtroth (Roscellin) 333
Biebricher Scharlach 333
Croceïn-Scharlach 333
c) Nüance Violett, Blau und Grau . 333
Wasserblau 333
Indulin und Nigrosin 333
2. Spritlösliche Säurefarbstoffe 333
Spriteosine 333
Spectroskopische Untersuchung der Farbstoffe 334
Allgemeines 334
Taschenspectroskope von John Browning in London 334
Vogel'sches Stativ hierzu 334
Ausführung der Untersuchung . . . 334
Absorptionstafel für einige Farbstoffe 336

Ultramarin.

Allgemeines 337
I. Prüfung der Rohmaterialien 337
1. Thon 337
Chemische Analyse des Thones 338
Verhältniss der freien Kieselsäure zu der chemisch gebundenen . . 338
Aufschliessen des Thones mit conc. Schwefelsäure 338
Bestimmung und Trennung der Gesammtkieselsäure und des Thonrückstandes 338

Seite

Freie Kieselsäure 338
2. Kieselsäure 338
Nachtheil der Infusorienerde . 338
Analyse einer Kieselsäure von der Aluminiumsulfatfabrikation . 338
3. Schwefel 339
Prüfung des Rohschwefels auf erdige Verunreinigungen . . . 339
Gehalt des regenerirten Schwefels an Cyanverbindungen . . . 339
4. Soda 339
Anwendung der Le Blanc-Soda und der Ammoniak-Soda . . . 339
Prüfung der Ammoniaksoda auf Schwindungsvermögen und spec. Gewicht 339
auf Kochsalz 340
5. Glaubersalz 340
6. Harz und Pech 340
Prüfung auf erdige Verunreinigungen 340
II. Controle des Betriebes . . 340
1. Beaufsichtigung des Brennprocesses 340
Kurze Orientirung auf dem technischen Theile der Ultramarinfabrikation 340
Controle des Brennprocesses durch Gasanalysen 340
Mangel einer Methode zur Bestimmung des COS 340
Pyrometrische Bestimmungen . 340
2. Prüfung auf Deckkräftigkeit (Farbekraft) 340
Kurze technische Orientirung . 340
Abhängigkeit des Dunkelgrades der Sorten von dem kürzeren oder längeren Mahlen und Schlämmen 341
Prüfung auf Deckkräftigkeit. . 341
3. Prüfung auf freien Schwefel . . 341
III. Die Ultramarinanalyse . . 341
1. Bestimmung der Gesammtkieselsäure, des Thonrückstandes und des Gesammtschwefels 341
Kieselsäure und Thonrückstand 342
Gesammtschwefel 342
2. Bestimmung der Thonerde . . . 342
Bestimmung des Natrons als schwefelsaures Salz 343

Erster Theil,

enthaltend

die in Fabriklaboratorien gebräuchlichen analytischen Operationen, Apparate und Lösungen.

Von

Dr. Fr. Böckmann.

UNIVERSITY OF
ILLINOIS

Die analytischen Operationen der chemischen Grossindustrie.

I. Einleitung.

Von dem Wesen der technischen Analyse.

Die technische Analyse unterscheidet sich sowohl in ihren Zwecken als auch in ihren Mitteln von der rein wissenschaftlichen Analyse.

Bei letzterer wird das zu erreichende Ziel in allen Fällen die möglichst genaue Bestimmung der einzelnen oder einzelner Bestandtheile einer Substanz sein. Zur Erreichung dieses Zieles darf nöthigenfalls ein mühsamer Weg nicht gescheut werden. Der rein wissenschaftliche Analytiker darf desshalb eine rasch ausführbare analytische Methode nur dann wählen, wenn sie absolut genaue Resultate giebt.

Im Gegensatze hierzu hat sich der technische Chemiker bei Ausführung seiner Fabrikanalysen stets zuerst die Frage vorzulegen, welcher Grad der Genauigkeit erreicht werden soll und hat hiernach seine analytische Methode zu wählen. Sehr oft — wie beim Bezuge werthvoller Rohmaterialien oder beim Versandte der fertigen Fabrikationsproducte — verlangt es das pecuniäre Interesse gebieterisch, dass man möglichst genau die maassgebenden Bestandtheile der betreffenden Materialien bestimme. In vielen anderen Fällen — und dies gilt namentlich von der täglichen maassanalytischen Controle des Betriebes — kommt es weniger auf haarscharfe analytische Methoden als auf die Möglichkeit an, in äusserst kurzer Zeit und mit einfachsten Mitteln die periodisch wiederkehrenden analytischen Prüfungen vornehmen zu können. 100 solcher einfacher Prüfungen während eines Tages nützen dem Betriebe selbstverständlich unendlich mehr als ein halbes Dutzend in der gleichen Zeit ausgeführter haarscharfer Analysen desselben Productes.

Trotzdem sind diese täglichen maassanalytischen Betriebsanalysen — die eigentliche Grundlage der analytischen Controle chemischer Fabriken — von einer höchst respectabeln Genauigkeit, wenn auch natürlich von einer absoluten Genauigkeit keine Rede sein kann. Die ausserordentliche

Uebung, welche die mit der Ausführung der Betriebsanalysen beauftragten jungen Arbeiter[1]) durch die stündliche Wiederholung ein und derselben Operation erlangen, gleicht zu einem sehr grossen Theile die geringen Fehlerquellen der Methode aus. Jedenfalls erhält der Fabrikant mit diesen Dutzenden täglicher analytischer Prüfungen ein durchaus vergleichbares Zahlenmaterial, da alle Prüfungen genau auf dieselbe Weise angestellt werden.

Nicht selten kann indessen der technische Chemiker bei Ausführung seiner analytischen Prüfungen noch einige Schritte weiter gehen und sich mit ganz annähernden Proben begnügen, vorausgesetzt, dass auch hier ein für allemal genau auf dieselbe Weise verfahren wird, wodurch allein vergleichbare (d. h. also zu verwerthende) Resultate gewonnen werden können.

Demnach lassen sich die in Fabriklaboratorien ausgeführten Analysen und analytischen Prüfungen in drei Klassen eintheilen. Entweder genügen dieselben allen Ansprüchen wissenschaftlicher Genauigkeit, oder sie sind von einer zwar nicht absoluten, immerhin aber recht befriedigenden Genauigkeit, oder endlich es sind nur analytische Proben von ganz annähernder Genauigkeit, welche gewissermaassen in der Mitte stehen zwischen einer qualitativen Prüfung und einer quantitativen Analyse. Stets aber, mag es sich nun um eine Analyse von absoluter oder nur relativer Genauigkeit handeln, muss dieselbe mit der vollen Gewissenhaftigkeit des rein wissenschaftlichen Analytikers ausgeführt werden. Schmieren und Sudeln hat in Fabriklaboratorien ebensowenig ein Heimathsrecht als in den wissenschaftlichen Laboratorien.

Der analytische Chemiker einer Fabrik muss sich die Fähigkeit erwerben, den für einen bestimmten Zweck erforderlichen Grad der Genauigkeit der Methode richtig wählen zu können. Er muss desshalb vor allen Dingen auch eine ganz klare Vorstellung von der Grösse der Fehlerquellen haben, welche irgend eine Methode in irgend einer vereinfachten Modification in sich schliesst.

Es seien beispielsweise täglich 24 Bestimmungen des Gehaltes einer Flüssigkeit an einem Bestandtheile A zu machen. Dieser Bestandtheil sei in der Flüssigkeit neben den Bestandtheilen B und C gelöst enthalten, so zwar, dass in der Lösung auf etwa 97 Gewichtstheile des ersteren 3 Gewichtstheile der beiden letzteren kommen. Zur genauen quantitativen Bestimmung des Bestandtheiles A sei es nöthig, die Flüssigkeit zu verdampfen und zu glühen, der Glührückstand in Wasser zu lösen und in dieser Lösung den Bestandtheil maass- oder gewichtsanalytisch zu bestimmen. Der Che-

[1]) Die maassanalytische Controle des Betriebes ruht zum grössten Theil in den Händen angelernter intelligenter Arbeiter. — Der Billigkeit halber verwendet man meist jugendliche Arbeiter von 14—18 Jahren.

miker habe diese Bestimmungen neben einer grossen Zahl anderer Arbeiten täglich vorzunehmen.

Die nächste Frage, die sich ein praktisch denkender Chemiker vorlegen wird, wird lauten „wie gross sind die möglichen Fehlerquellen, wenn man den Bestandtheil *A* durch einfaches Eindampfen der Flüssigkeit und Wägen des aus *A*, *B* und *C* Trockenrückstandes ermittelt.

Angenommen, 100 ccm der Flüssigkeit enthalten 20 g Trockenrückstand (*A* + *B* + *C*), so sind hiervon (nach obigen Annahmen) 19,4 g als Substanz *A*; 0,6 g als *B* und *C* vorhanden. Nimmt man zur Verdampfungsprobe 5 ccm, so geben dieselben 1 g Trockenrückstand (wovon 0,97 g Substanz *A* 0,03 g Substanz *B* und *C*), d. h. man wird die Substanz *A* um etwas mehr als 3 Proc. zu hoch durch diese Verdampfungsprobe bestimmen.

Es frägt sich nun, ob diese Fehlerquelle für den vorliegenden Fall gestattet werden kann oder nicht. Ist der Gehalt der Flüssigkeit an *A* ziemlich variirend (z. B. von 18—25 g pro 100 ccm) und hierbei die Gesammtmenge von *B* und *C* stets in nahezu demselben Verhältniss (von 3:97) zu *A*, so ist klar, dass man von der an und für sich rohen Eindampfprobe Gebrauch machen kann. Denn Zweck derselben soll ja dann nur sein, das periodische Sinken und Steigen von *A* ununterbrochen verfolgen zu können. Auch das Wägen des Trockenrückstandes braucht in diesem Falle nicht absolut genau zu geschehen. Es genügt vielmehr eine Annäherung auf 2—3 mg. Denn wenn 5 ccm verdampft wurden und der Trockenrückstand rund zu 1,001 gefunden wurde, während er in Wirklichkeit 1,004 war, so entspricht dies 20,02, resp. 20,08 Proc., eine Differenz, welche vollkommen zulässig ist.

Der Wassergehalt gewisser Materialien (Steinkohlen, Koks u. s. w.) wird dadurch bestimmt, dass 100 g der feuchten Substanz auf einer Tarirwage abgewogen werden und der Gewichtsverlust nach dem Trocknen im Dampftrockenschrank ermittelt wird. Die Wage braucht nur auf 0,1 g empfindlich zu sein, denn ob die betreffende Substanz statt 7,30 7,40 Proc. Wasser enthielt, ist für den praktischen Zweck gleichgültig.

Wesen und Zweck der in Fabriken gebräuchlichen analytischen Prüfungen von nur ganz annähernder Genauigkeit wird aus beiden folgenden Beispielen hervorgehen.

Chemische Fabriken, welche Salzsäure fabriciren und an andere Fabriken liefern, haben mit letzteren oft die Uebereinkunft getroffen, dass der Gehalt der Salzsäure an Schwefelsäure eine gewisse Grenze nicht übersteigen darf. Zu diesem Zwecke stets eine quantitative Bestimmung der vorhandenen Schwefelsäure zu machen, wäre für Verkäufer und Käufer gleich umständlich. Man trifft desshalb die Vereinbarung, dass ein gewisses Volumen der Salzsäure mit Wasser und einem gewissen Volumen Chlorbaryumlösung von gewisser Concentration versetzt wird und dass das

Filtrat hiervon durch Zusatz von Schwefelsäure noch getrübt werden muss — eine zwar an und für sich rohe, aber ihren Zweck bei exacter Ausführung erfüllende Methode.

In wohlgeleiteten Schwefelsäurefabriken ermittelt man etwa zweimal täglich den Gehalt der Kammersäure (und zwar sowohl der Bodensäure, als der Tropfsäure) an Salpetergasen. Bei einem System von vier Kammern giebt dies 16 Prüfungen pro Tag. Man führt dieselben einfach in der Weise aus, dass man etwas von der Säure in ein Probirrohr giesst, etwas conc. Eisenvitriollösung hinzufügt und die Farbe des entstehenden Ringes beobachtet. Ein gelblicher Ring deutet auf geringe Spuren, ein dunklerer Ring auf grössere Mengen, eine tiefschwarz braune Färbung auf sehr grosse Mengen Salpetergase. Ein geübter Blick erkennt an diesen drei Färbungsarten und ihren in einander übergehenden Abstufungen sehr leicht den annähernden Gehalt der Kammersäure an Salpetergasen.

Diesen Prüfungen von mittlerer oder ganz annähernder Genauigkeit stehen zahlreiche Fälle gegenüber, wo genaueste Ausführung der Analyse unbedingt geboten ist. Es ist dies namentlich dann der Fall, wenn werthvollere Rohmaterialien oder Endproducte auf ihren maassgebenden Gehalt oder wenn gekaufte oder verkaufte Producte auf einen garantirten Maximal- oder Minimalgehalt untersucht werden. So wird der Chlornatriumgehalt des Salzes in den Sodafabriken aufs Genaueste bestimmt und muss zu diesem Zwecke sowohl die Entnahme der Durchschnittsprobe als die titrimetrische (resp. gewichtsanalytische) Bestimmung so gewissenhaft als möglich vorgenommen werden. So wird in den Zuckerfabriken der Procentgehalt des Rübensaftes an Rohrzucker, in den Hüttenwerken der Gehalt des Eisenerzes an Eisen, in den Düngerfabriken der Gehalt des Guanos oder des Phosphates an Phosphorsäure, des k. Düngers an Phosphorsäure, Stickstoff und Kali, in den Sodafabriken der Titer der calcinirten Soda mit einer Schärfe bestimmt, welche von den wissenschaftlichen Laboratorien nicht übertroffen wird. Im Gegentheil, bei (dritten) Schiedsanalysen zeigt es sich oft, dass die Analyse des Fabrikchemikers die genauere war.

Letzterer hat ja auch den grossen Vortheil, dass er in seinen Analysen durch tägliche Uebung vollkommene Gewandtheit erlangt. Hierzu kommt, dass seine Laboratoriumseinrichtung ganz speciell auf die Vornahme dieser Analysen Rücksicht nimmt, so dass mit der Zeit erlangte grosse Gewandtheit und tadellose Beschaffenheit der zur Analyse nöthigen Apparate und Utensilien sich vereinigen, um die Bestimmung zu einer höchst genauen werden zu lassen.

Nicht minder scharf muss sehr häufig von Verkäufer und Käufer der Procentgehalt an solchen Nebenbestandtheilen, welche einen schädlichen Einfluss bei der Verwendung der betreffenden Substanz ausüben, ermittelt werden. Man hat hier nicht selten garantirte Maximalgehalte. So werden

gewisse Producte mit einem garantirten Maximalgehalt von 0,5 % in Wasser Unlöslichem, oder von 2 % freier Säure oder 0,5 % Kochsalz verkauft. Umgekehrt garantirt man beispielsweise bei 98 er Soda mindestens einen Titer von 98 %, bei 96 er Soda einen solchen von mindestens 96 %. Es ist klar, dass die Ermittlung solcher garantirten Procente völlig genau erfolgen muss, denn hat ein 98 er Soda beispielsweise nur 97,8 %, so wird der Empfänger nicht verfehlen, auf den ungenügenden Titer aufmerksam zu machen und einen entsprechenden Preisabzug zu verlangen. Dasselbe ist natürlich der Fall, wenn ein garantirter Maximalgehalt von beispielsweise 0,5 % um 0,1 % überschritten wird.

Wir sagten zu Beginn der Einleitung, dass die technische Analyse in ihren Zwecken und Mitteln sich von der rein wissenschaftlichen Analyse nicht unwesentlich unterscheide. Die bei Ausführung einer technischen Analyse in Betracht kommenden Zwecke sind im Vorhergehenden bereits besprochen. Es erübrigt uns nun noch, im folgenden Abschnitte, die Mittel kennen zu lernen, deren sich die technische Analyse bedient, um — unbeschadet der Genauigkeit — möglichst rasch zum Ziele zu kommen.

Natürlich liegt uns Nichts ferner, als dieses „abgekürzte“ analytische Arbeiten den Unterrichtslaboratorien der Hochschulen einverleibt zu wünschen. Der Lehrer, welcher dies versucht, ist gewiss kein Pädagog. Es soll vielmehr der Schüler sich strenge an den rein wissenschaftlichen, wenn auch oft etwas mühsamen und langsamen Gang der quantitativen Analyse mit allen ihren traditionellen Cautelen halten. Denn nur hierdurch wird er exact zu analysiren lernen. Erst derjenige, welcher die quantitative Analyse vollkommen beherrscht, wird sich ohne Gefahr für seine analytische Tüchtigkeit dieser Abkürzungen bedienen können und sich hierbei wenn er ehrlich ist, gestehen, dass die quantitative Analyse viele Cautelen entbehren kann, ohne an Genauigkeit eine für den bestimmten praktischen Zweck nennenswerthe Einbusse zu erleiden.

Jedenfalls steht soviel absolut fest, dass jeder stark beschäftigte Analytiker, sei er nun in der chemischen Grossindustrie, in Handelslaboratorien oder chemischen Versuchsstationen beschäftigt, durch die Macht der Verhältnisse darauf angewiesen ist, gewisse vereinfachende Modificationen bei Ausführung seiner Analysen eintreten zu lassen.

II. Die vereinfachenden Modificationen der chem.-technischen Analyse.

A. Qualitative Analyse.

Die richtige und gewandte Ausführung einer qualitativen Analyse ist der Prüfstein eines tüchtigen Analytikers.

Bei den in chemischen Fabriken, Handelslaboratorien u. s. w. vorkommenden qualitativen Analysen handelt es sich in erster Linie darum, möglichst Zeit zu sparen, denn fast stets wird der qualitativen Analyse eine quantitative folgen. Da aber das Resultat letzterer möglichst rasch dem Dirigenten der Fabrik, resp. dem Auftraggeber[1]) mitgetheilt werden muss, so sieht man ein, dass nicht viel Zeit mit der qualitativen Prüfung verloren gehen darf.

Desshalb muss vor allen Dingen der die qualitative Analyse Ausführende in derselben so weit geübt sein, dass er ohne Schaden für die Exactheit der Resultate in den meisten Fällen den bekannten systematischen Gang verlassen und einen kürzeren Weg einschlagen kann.

Der von der Hochschule in die Fabriklaboratorien Eintretende hat meistens viel zu wenig Uebung in der qualitativen Analyse, wie in der Analyse überhaupt. Dies ist die oft gehörte Klage der Fabrikanten und der Dirigenten der Versuchsstationen und Handelslaboratorien. Der Hauptfehler des jungen Chemikers ist, dass er bei Ausführung der qualitativen Analyse zu sehr an seinem systematischen Gang hängt, d. h. zu sehr nach irgend einer Schablone arbeitet und zu wenig selbstthätig denkt. Ihm schwebt stets die bunt gemischte Flasche des Unterrichtslaboratoriums vor, in der 20 Elemente friedlich nebeneinander gelagert sind, und er beginnt desshalb womöglich mit eingehenden Löthrohrprüfungen, während ein geübter Analytiker die ganze Analyse in wenigen Minuten beendet hat.

In der Technik hat man solche eingehende qualitativen Prüfungen nur selten nöthig. Man weiss in der Regel, um welche Stoffe es sich etwa handeln kann. Natürlich sind hierzu Kenntnisse der chemischen Technologie und der chemisch-technischen Analyse erforderlich. Erhält der Analysirende zum Beispiel eine ungemahlene, aus einzelnen Knollen bestehende Substanz, welche eigenthümlich laugenartig riecht, schnell feucht wird und alkalisch reagirt, so weiss ein in der Technik Erfahrener, dass er es höchst wahrscheinlich mit kaustischem Sodasalz (siehe später bei

---

[1]) Für den Handelschemiker und Agriculturchemiker ist eine pünktliche und rasche Ausführung der anvertrauten Analysen ebenso nutzbringend und empfehlenswerth, als für den Fabrikchemiker. Hier wie überall ist derjenige, der pünktlich und rasch liefert, am liebsten gesehen.

Soda) zu thun hat. Dieselbe enthält kohlensaures Natron und Aetznatron und zwar derart, dass ersteres überwiegt. Um sich also zu vergewissern, dass er es mit dieser Substanz zu thun hat, versetzt er einen Theil der wässerigen Lösung mit überschüssigem Chlorbaryum, und prüft das Filtrat auf alkalische Reaction. Ist letztere sowie Kohlensäure und Natron nachgewiesen, so wird an der Identität mit kaustischem Sodasalz kein Zweifel mehr bleiben.

Hieraus ergiebt sich alles Uebrige von selbst. Denn das kaustische Sodasalz enthält, wie ein erfahrener Analytiker weiss, neben Wasser von Verunreinigungen: in Wasser Unlösliches, schwefelsaures Natron und Kochsalz, deren Vorhandensein man also sehr rasch constatiren kann. Hat man auf diese Weise die in der Substanz vorhandenen Bestandtheile ermittelt, so kann und soll die quantitative Analyse unmittelbar folgen.

Die in den Hüttenwerken, Theerfarbenfabriken und bei Nahrungsmitteluntersuchungen vorkommenden qualitativen Prüfungen sind in den betreffenden Abschnitten dieses Buches eingehend besprochen. Die qualitativen Prüfungen in hüttenmännischen Laboratorien haben meist den Zweck, die neben dem Hauptmetall in dem Erze, dem Rohmetalle oder den Schlacken sich findenden Beimengungen nachzuweisen. Hier also hat der systematische regelrechte Gang der qualitativen Analyse noch am ehesten Berechtigung.

Die in Theerfarbenfabriken und bei Lebensmitteluntersuchungen vorkommenden qualitativen Analysen haben das Eigenartige, dass hier im Gegensatze zu den meisten übrigen qualitativen Prüfungen des praktischen Analytikers die organische Analyse eine Hauptbedeutung hat. Es sind dies theilweise Prüfungen, welche die ganze Geschicklichkeit eines erfahrenen Analytikers in Anspruch nehmen.

Die übrigen in der chemischen Grossindustrie vorkommenden qualitativen Prüfungen sind meist einfacher Natur. Denn fast stets wird es sich um Verbindungen der Alkalien, der Magnesia, des Kalkes, des Eisenoxydes und Eisenoxydules und der Thonerde handeln. Von Säuren kommen fast nur Kieselsäure, Schwefelsäure, Salzsäure (resp. Chlorverbindungen), Kohlensäure, schon seltener Salpetersäure, Phosphorsäure in Betracht.

Demnach lässt sich ein sehr einfacher abgekürzter Gang bei solchen Prüfungen einhalten. Man mache es sich zunächst zur Regel, zu den einzelnen Prüfungen stets eine ziemliche Menge Substanz und desshalb auch grosse Reagensgläser, nicht zu kleine Bechergläser u. s. w. anzuwenden. Unter 100 Fällen wird neunundneunzigmal eine mehr als genügende Menge Substanz zur qualitativen und quantitativen Analyse vorhanden sein. Die in den Fabriken zu untersuchenden Materialien sind meist kilo- oder tonnenweise vorhanden und bei der Zusendung von zu untersuchenden Proben (an den Handelschemiker u. s. w.), hat man es ja auch in der

Hand, sich eine reichlich genügende Menge der Proben ein für allemal auszubitten. In Ausnahmefällen muss man natürlich auch die Kunst verstehen, mit einigen Messerspitzen voll Substanz die qualitative und quantitative Analyse auszuführen.

Man beginnt die qualitative Analyse zunächst mit Prüfung der Löslichkeit in warmem Wasser. Ein oder einige Gramm werden im Becherglase mit heissem Wasser übergossen und zum völligen Lösen und Abklären auf den Dampftrockenschrank gestellt. Nach einer Viertelstunde wird man auch einen nur geringen Rückstand deutlich auf dem Boden des Becherglases abgelagert finden. Ist die Hauptmenge der Substanz in Wasser löslich, so besteht der Rückstand fast stets aus Sand, Kohle, Eisenoxyd, kohlensaurem Kalk u. dgl. Ist ein beträchtlicher Theil in Wasser unlöslich, so wird man in der Regel viel Kalk (freien, kohlensauren oder schwefelsauren), Kieselsäure, kohlensaure Magnesia, Eisenoxyd und Thonerde zu erwarten haben.

Man prüft nun, ob die wässerige Flüssigkeit auf Zusatz von conc. Salzsäure Kohlensäure entwickelt und sich völlig löst. Bleibt noch ein Rückstand, so kann derselbe aus Kieselsäure, Thon, Gyps, Kohle, organische Substanz u. dgl. bestehen.

Da, wie schon gesagt, in den meisten Fällen die Metalle Arsen, Antimon, Zinn, Quecksilber, Blei, Silber, Kupfer, Zink, Chrom bei den in chemischen Fabriken vorkommenden qualitativen Prüfungen nicht vorhanden sind, so wird der Gang der qualitativen Analyse ein höchst einfacher. Man versetzt die wässerige, resp. neutralisirte Lösung mit Ammoniak, Salmiak und Schwefelammonium. Ein etwa entstehender Niederschlag wird fast stets von Eisenoxyd oder Thonerde, zuweilen auch von phosphorsaurem Kalk oder phosphorsaurer Magnesia herrühren. Das Filtrat prüft man mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalk und das Filtrat hiervon auf Magnesia. Kali und Natron werden auf bekannte Weise einzeln oder nebeneinander nachgewiesen.

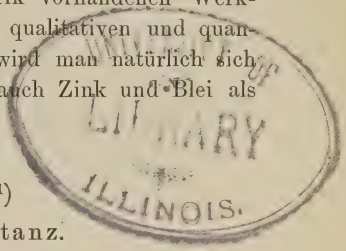
Ebenso prüft man nach bekannten Regeln auf Chlorverbindungen, Schwefelsäure, Kieselsäure, Kohlensäure, (Phosphorsäure und Salpetersäure).

Auf Wasser versäume man nicht zu prüfen. Man erhitzt einige Gramm bei 100° im Platintiegel und wägt nach dem Erkalten abermals.

Man mache es sich zum unabänderlichen Grundsatze, nicht eher zur quantitativen Analyse zu schreiten, als die qualitative Zusammensetzung der Substanz zweifellos feststeht. Eigentlich versteht sich dies von selbst, allein nicht selten wird aus Abneigung gegen qualitative Prüfungen oder aus Mangel an Gewissenhaftigkeit und aus Ungeduld gegen diesen Grundsatz gefehlt. Man verlässt sich darauf, dass aller Voraussicht nach diese und jene Bestandtheile nur vorhanden sind, bis man bei Zusammenstellung

der Analysenresultate zu seiner Bestürzung sieht, dass vielleicht 10—20% noch an 100 fehlen.

Natürlich wird man auch in chemischen Fabriken hin und wieder qualitative Prüfungen auf andere Metalle und Säuren als die hier genannten vorzunehmen haben. Wir erinnern hier nur an die Prüfung der Pyrite auf Arsen und Gold, des Flugstaubes der Schwefelsäurekammern auf Thallium, der Schwefelsäure und der Ablagerung auf dem Boden der Kammer auf Bleisulfat. Auch die in jeder Fabrik vorhandenen Werkstätten liefern öfters Metalle oder Legirungen zur qualitativen und quantitativen Analyse. Bei der Prüfung von Bronze wird man natürlich sich zu erinnern haben, dass ausser Kupfer und Zinn auch Zink und Blei als Nebenbestandtheile vorkommen können u. s. w.



B. Quantitative Analyse.[1])

1. Das Pulvern der Substanz.

Die zu untersuchende Substanz wird in Form eines genügend feinen Pulvers abgewogen. Der Grad der Feinheit richtet sich ganz nach der Natur der Substanz und nach den in ihr zu bestimmenden Bestandtheilen. Soll z. B. Wasser bestimmt werden, so ist ein äusserst feines Pulver zu verwerfen, weil dies nicht möglich ist, ohne dass die Substanz sich in ihrem Wassergehalte nach der positiven oder negativen Seite ändert. Man muss sich deshalb bei Wasserbestimmungen sehr oft darauf beschränken, die Substanz in Form eines groben Pulvers, aber in ziemlich grosser Menge anzuwenden. So wägt man ca. 100—200 g Salz, ohne es weiter zu pulvern, zur Wasserbestimmung ab. Die Knochenkohle wendet man zu dem gleichen Zwecke in Form kleiner Stücke, so wie sie in den Filtern der Zuckerfabriken zur Verwendung kommen, an. Zur Wasserbestimmung der Pyrite der Schwefelsäurefabriken benutzt man 10—15 g der grob gepulverten Durchschnittsprobe, nicht etwa des durch das Sieb gegangenen, im Achatmörser geriebenen und gebeutelten Pulvers.

Will man im Roheisen Eisen, Mangan, Phosphor, Schwefel, Silicium bestimmen, so genügt es, die Durchschnittsprobe (d. h. die von den grösseren abgeschlagenen kleineren Stücke) im Stahlmörser zu einem feinen Pulver zu zerstossen, dessen einzelne Körner man zwischen den Fingern noch deutlich fühlen kann. Soll dagegen die Kohlenstoffbestimmung des Roheisens durch Verbrennung im Sauerstoffstrom vorgenommen werden, so ist ein noch feineres Pulvern (im Stahlmörser) immerhin gut, wenn auch nicht absolut nothwendig.

---

[1]) Die Probenahme der Substanz ist in einem späteren besonderen Abschnitte besprochen.

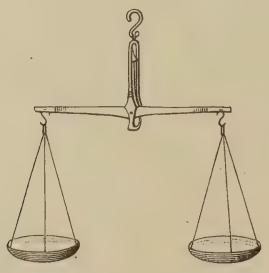
Ein äusserst feines Pulvern (und oft auch Beuteln) ist namentlich bei einer grossen Anzahl von Silicaten und schwefelhaltigen Erzen (Pyriten, Kiesabbränden) nothwendig.

In allen übrigen Fällen wird es meist genügen, die Substanz im Porzellanmörser, resp. wenn sie hierfür zu hart ist, in einem grossen Mörser aus Gusseisen oder Gussstahl so fein zu pulvern, als es angeht. Es ist dies ein Geschäft, welches Sache der Laboratoriumsjungen ist und womit man bei der grossen Zahl zu bewältigender Analysen nicht unnöthig viel Zeit verlieren darf. Natürlich aber muss strengstens darauf gesehen werden, dass die gepulverte Masse recht tüchtig durcheinander gemischt wird, ehe man die Probe nimmt. Sehr häufig ist es auch gut, die im eisernen Mörser gepulverte Substanz auf einem grossen Drahtnetz oder Sieb wiederholt durchzusieben, um auf diese Weise rascher und gründlicher die jeweils nicht hindurch gehenden gröberen Theile zu zerkleinern.

2. Das Abwägen der zu analysirenden Substanz.

Sehr oft benutzt man zum Abwägen in den Fabriklaboratorien kleine Handwagen von untenstehender Form. Dieselben haben messingene (zuweilen auch vernickelte) Balken und an Seidenschnüren befestigte Horn-

Fig. 1.



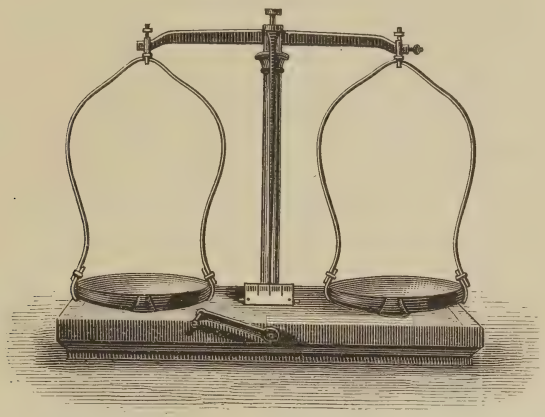
schalen. Am häufigsten benutzt man solche Handwagen, welche bei einer Balkenlänge von ca. $18\frac{1}{2}$ cm 20—30 g Belastung gut ertragen[1]). Für Abwägen grösserer Mengen benutzt man die weiter unten beschriebenen Tarirwagen, für kleinere Mengen (10 oder 5 g) dienen die einfacheren chemischen Wagen (siehe unten), für Mengen unter 5 g die feinen chemischen Wagen.

Beim Gebrauche dieser Handwagen fasst man sie oben an der Handhabe und hält sie so, dass die Seidenschnüre straff angezogen sind und die Schalen der Wage eben noch auf der Tischplatte ruhen. Indem man

[1]) Man hat übrigens auch Handwagen bis zu 200 g Tragkraft.

nun die Wage langsam etwas in die Höhe hebt, erkennt man leicht, ob dieselbe im Gleichgewicht ist. Im anderen Falle stellt man letzteres durch kleine Papierstücke, Schrote, Bronzestaub u. dgl. m. her. Die abzuwägende Substanz bringt man stets unmittelbar auf die Schale. Erlaubt dies die physikalische Beschaffenheit der Substanz nicht, so muss man sie auf einer einfachen chemischen Wage abwiegen. Denn zum Abwägen in

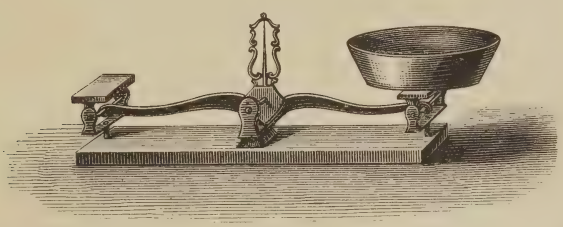
Fig. 2.



Bechergläsern, Uhrgläsern u. s. w. eignen sich die Handwagen nicht gut. Ihr Vortheil liegt gerade in der ausserordentlich raschen direkten Abwägung trockener Substanzen, welche sie ermöglichen.

Die zum Abwägen grösserer Substanzmengen dienenden Tarirwagen haben gewöhnlich entweder die in Fig. 2. oder die in Fig. 3. ver

Fig. 3.

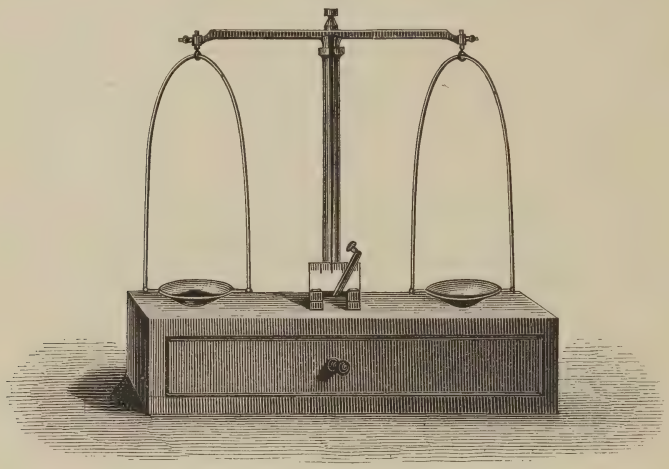


anschaulichte Form, wobei natürlich grosse Mannigfaltigkeit hinsichtlich der äusseren Ausstattung herrschen kann. Erstere Wagen eignen sich am besten zum Abwägen von etwa 50—250, resp. 500 g, wiewohl man auch solche von 1 Kilo Tragkraft auf jeder Schale hat. Die Wagen von der in Fig. 3. dargestellten Form besitzen in der Regel eine Tragkraft von

3, 5 oder 10 Kilo. Bei beiderlei Wagen genügt eine Empfindlichkeit von 0,1 g bei voller Belastung.

Die einfachere chemische Wage (Fig. 4.) wird zum Abwägen von Substanzmengen, welche etwa zwischen 5 und 10 g liegen, benutzt. Ihre Tragkraft beträgt in der Regel höchstens 50 g und ihre Empfindlichkeit etwa 1 mg. Diese Wagen sind in den mit Schublade versehenen Mahagonikasten eingelassen und sind sehr oft mit verschliessbarem Glaskasten (analog den feinen chemischen Wagen) umgeben.

Fig. 4.



Einrichtung und Gebrauch der feinen chemischen Wagen sind jedem Chemiker bekannt.

Was nun die Anwendungsweise dieser in Fabriklaboratorien gebräuchlichen fünf Arten von Wagen betrifft, so dienen die Handwagen sowohl zu ganz rohen Abwägungen, als auch zu den genauesten analytischen Bestimmungen. In Düngerfabriken beispielsweise wägt man auf ihnen ganz allgemein die Superphosphate, Guano u. dgl. zur Bestimmung der wasserlöslichen oder Gesammtphosphorsäure ab. Angenommen, man habe 20 g Superphosphat mit 17% wasserlöslicher Phosphorsäure auf einer solchen Handwage mit 0,1 g Empfindlichkeit abgewogen und hierbei den Maximalfehler von ± 0,1 g gemacht, so entspricht dies, wenn man die Lösung der 20 g zu 1 l verdünnt und hiervon 20 ccm (= 0,4 g) titrirt, einem Fehler von 0,002 g bei der zur eigentlichen Analyse verwendeten Substanz. In Procenten macht dies ± 0,5 und auf Phosphorsäure umgerechnet ± 0,08%. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass der Maximalfehler von ± 0,1 g bei sorgfältigem Abwägen niemals auch nur annähernd erreicht werden kann.

Die Tarirwagen, wie sie Fig. 2. zeigt, benutzt man zu quantitativen Analysen nur dann, wenn es sich um Bestimmungen von Bestandtheilen handelt, welche nicht viel mehr als 1% der betreffenden Substanz ausmachen, wobei man mindestens 20, höchstens 100 g abwägt. Ebenso oft benutzt man diese Art Wagen natürlich auch bei praeparativen Operationen, welche ein genaues Abwägen der einzelnen Bestandtheile erfordern.

Die Fig. 3 veranschaulichte Tarirwage wird hauptsächlich zur Abwägung grosser Gewichtsmengen benutzt, bei denen es auf 1 g mehr oder weniger nicht ankommt. Indessen kann man diese Wagen, welche oft recht empfindlich hergestellt werden, auch zu quantitativen Bestimmungen von der bei der vorhergehenden Wage beschriebenen Art benutzen.

Die einfacheren chemischen Wagen (Fig. 4) werden hauptsächlich von den Laboratoriumsjungen zur Abwägung der zu titrirenden Substanzen (calc. Soda, Krystallsoda etc. etc.) benutzt.

Der Chemiker benutzt für die genaueren Analysen die feine chemische Wage oder auch die Handwage, für Bestimmungen von 1—2 Proc. nicht überschreitenden Verunreinigungen eine gute Tarirwage. Letztere verwendet er auch zur Feuchtigkeitsermittelung von Kohlen, Koks, Salz u. s. w., sowie zu manchen ähnlichen Bestimmungen, wo durch Anwendung grosser Mengen (100—200 g) die Ungenauigkeit des Abwägens unschädlich gemacht wird.

Einerlei, welche Wage man benutzt, so ist ein möglichst rasches Abwiegen stets anzustreben. Denn wie sollten die nöthigen zahlreichen täglichen Analysen gemacht werden, wenn man für jede Abwägung 5 oder 10 Minuten brauchte.

Man hat desshalb mancherlei einfache Kunstgriffe. Wägt man auf der feinen chemischen Wage ab, so bedient man sich nur solcher Tiegel, Uhrgläser, Bechergläser u. s. w., deren Gewicht man bis auf etwa 1—2 mg im Voraus kennt. Man schreibt dieses Gewicht ein für alle Mal mit dem Diamanten auf das betr. Glasgefäss, resp. man bezeichnet die Gefässe mit fortlaufenden Nummern und vermerkt die den einzelnen Nummern entsprechenden Gewichte in dem Analysenbuch, resp. auf einer neben der Wage liegenden auf Pappdeckel aufgeklebten Tafel. Oft kennt man auch das Gewicht von häufig benutzten Gefässen (z. B. von Platintiegeln oder dem am meisten benutzten Uhr- oder Becherglas) auswendig. In allen Fällen also wird es sich um keine eigentliche Wägung, sondern nur um eine Correction des Gewichtes innerhalb der Grenzen weniger Milligramme handeln.

Wägt man auf der einfacheren chemischen Wage (Fig. 4), (was also fast ausschliesslich Sache der Laboratoriumsjungen ist), so lässt man der Einfachheit halber alle Gewichte von weniger als 1 g weg[1]).

[1]) Nur in gewissen Fällen, wenn z. B. der Glühverlust einer Substanz be-

Man wägt 5 oder 10 g ab. Das Gefäss, in welchem die Substanz abgewogen wird, ist meist ein Uhrglas (für Substanzen, deren Glühverlust bestimmt werden soll, nimmt man das eiserne Schälchen, in welchem dieselbe später erhitzt wird). Das Uhrglas etc. ist durch ein etwas leichteres Uhrglas, welches man mittelst Schrotkörner, Bronzestaub u. dgl. genau ins Gleichgewicht bringt, auf der anderen Schale tarirt. Beide Uhrgläser liegen ein für allemal auf den arretirten Schalen, das Gewichtsstück liegt daneben, so dass die Abwägung der Substanz unmittelbar beginnen kann.

Bei dem Abwägen selbst bedient man sich der bekannten kleinen Hornlöffel. Man merkt sich, ob man ungefähr 2, 3, 4 Löffel u. s. w. nöthig hat, um das bestimmte Gewicht zu erreichen. Die tägliche Uebung thut hierbei ausserordentlich viel, so dass man oft sieht, wie solche Laboratoriumsjungen die richtige Menge bis auf wenige Milligramme auf das erste Mal treffen.

Das Abwägen von genau 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 g u. s. w. hat den Vortheil der leichten Umrechnung der Analysenresultate auf Procente, so dass diese Methode nicht genug empfohlen werden kann und desshalb auch allgemein in den Fabriklaboratorien eingeführt ist.

Um die abgewogene Substanz von dem Uhrglas, Becherglas u. s. w. in das Zersetzungsgefäss vollständig überzuführen, bedient man sich eines feinen Haarpinsels, dessen Stiel etwa die Grösse eines Federhalters hat. Man bringt die Hauptmenge der Substanz durch Klopfen mit dem Pinsel, die letzten Reste durch Auswischen des Glases in das Zersetzungsgefäss.

3. Das Auflösen und Verdampfen.

Von der richtigen Wahl des Auflösungs- und Verdampfungsgefässes und der Auflösungsflüssigkeit hängt es in vielen Fällen ab, ob eine und dieselbe Analyse beispielsweise in 10 Stunden oder in der vielleicht doppelten oder dreifachen Zeit fertig wird. Bei den chemisch-technischen Analysen, deren grösster Theil einem augenblicklichen Bedürfniss entspricht, eine gerade schwebende Tagesfrage der Fabrikation lösen soll, ist es von grosser Wichtigkeit, dass man durch zweckmässiges Operiren die Analyse an demselben Tage womöglich ganz oder der Hauptsache nach beendigen kann. Der Dirigent der Fabrik oder das kaufmännische Büreau liebt es, die Morgens etwa nöthig gewordenen Extra-Analysen, wenn irgend möglich schon Abends in Form eines detaillirten Bulletins (siehe später bei „Buchen der Analysenresultate“) zugestellt zu bekommen. Auch die

---

stimmt werden soll, haben sich auch die Laboratoriumsjungen der Decigramme (und der Centigramme) zu bedienen, um das Gewicht der geglühten Substanz festzustellen.

täglichen und periodischen Bestimmungen wünscht der Dirigent möglichst prompt ausgeführt und eingetragen zu sehen.

Hieraus geht schon hervor, dass der Analytiker ernstlich darauf bedacht sein muss, die einzelnen Operationen der Analyse unbeschadet der Genauigkeit möglichst rasch auszuführen. Neben einem raschen Wägen, Filtriren und Trocknen kommt es hauptsächlich auf ein rasches Verdampfen der überschüssigen Lösungsflüssigkeit an.

Man denke beispielsweise an eine Analyse einer durch Salzsäure zersetzbaren Verbindung (wie Kalkstein u. s. w.), wo man die überschüssige Flüssigkeit zur Abscheidung der Kieselsäure verdampfen muss.

Der Chemiker der Hochschulen verfährt bei einer solchen Analyse in der Regel derart, dass er die Substanz in eine Porzellanschale bringt, letztere mit einem Uhrglase bedeckt und nun allmählich mässig conc. Salzsäure hinzugiesst. Schliesslich wird das Uhrglas mit Wasser noch abgespritzt. Oder man löst im Becherglase auf, wobei man ebenfalls mit dem Uhrglas bedeckt hält, giesst die Lösung in eine Porcellanschale, wobei man Uhrglas und Becherglas mit Wasser nachwäscht. Hierauf wird in der Porzellanschale auf dem Wasserbade verdampft.

Dass diese Methode, welche für Unterrichtsanalysen und für wissenschaftliche Untersuchungen ihre volle Berechtigung hat, für ein Fabriklaboratorium viel zu zeitraubend ist, liegt auf der Hand. Man verfährt desshalb zweckmässig wie folgt:

1. Als Zersetzungsgefäss wendet man ein hohes Becherglas oder auch einen Erlenmeyer'schen Kolben an. Das Bedecken mit einem Uhrglas ist alsdann nicht nöthig und in Folge dessen hat man auch das Wasser, mit welchem man das Uhrglas abspritzt, nicht zu verdampfen.

2. Die Zersetzungsflüssigkeiten Salzsäure und Salpetersäure wendet man, wo es ohne Schaden für die Genauigkeit der Resultate angeht, stets in concentrirter Form und in möglichst geringem Ueberschuss an. Beide Cautelen beschleunigen ebenfalls das Verdampfen.

3. Das Verdampfen wird in dem Zersetzungsgefässe selbst und auf dem Sandbade (dem kleinen durch eine Bunsen'sche Lampe oder dem grossen durch Feuer oder eine Gasschlange geheizten) vorgenommen, wobei man die Wärme natürlich so zu reguliren hat, dass das Glasgefäss nicht springt. Im Uebrigen kann man ziemlich stark erhitzen, wenn nur die Flüssigkeit ruhig, nicht allzurasch verdampft. Man kann die abdampfende Flüssigkeit sich vollkommen selbst überlassen und hat also dergestalt den grossen Vortheil, dass man beispielsweise vor 12 Uhr Mittags ein Dutzend Proben zum Verdampfen auf das Sandbad stellt und dieselben um 2 Uhr eingedampft und zur weiteren Bearbeitung fertig vorfindet.

Hat man eine wässerige oder mit Wasser stark verdünnte saure Lösung zu verdampfen, so hat man natürlich eine Platin- oder Porzellanschale zu

wählen, da in diesem Falle die Anwendung des Becherglases oder Erlenmeyer'schen Kolbens ein Unding wäre. Man verdampft aber nicht auf dem Wasserbade, sondern über dem Drahtnetz. Statt der gewöhnlichen Bunsen'schen Lampe wendet man hierzu besser einen Gaskochbrenner an, dessen viele kleine Flammen eine langsame, stetige und vor Verlusten gänzlich bewahrte Verdampfung sichern. Man kann auf diesen Kochbrennern beispielsweise zur Bestimmung des Trockenrückstandes 1 Liter Wasser in wenigen Stunden völlig zur Trockene verdampfen. Wer jedoch ängstlich ist, mag immerhin die auf einen kleinen Rest verdampfte Lösung im Wasserbade vollends zur Trockene dampfen.

4. Das Ausfällen und Stehenlassen des Niederschlages.

In diesem Punkte haben sich die in der Praxis arbeitenden Analytiker schon lange Zeit kleine Freiheiten erlaubt, welche jetzt von den ersten Autoritäten nach und nach als unbedenklich für den praktischen Gebrauch anerkannt werden.

So hat man in Fabriken die Flüssigkeit mit dem gelben Molybdänniederschlag schon zu einer Zeit zum Sieden erhitzt, als es noch allgemeines Dogma war, die Temperatur nicht wesentlich die Blutwärme übersteigen zu lassen. Während man hier gleichzeitig es für nöthig hielt, den Niederschlag 12 Stunden stehen zu lassen, filtrirte man dort nach kurzem Aufkochen direct ab. P. Wagner's Untersuchungen haben nunmehr die Furcht vor dem Aufkochen und raschen Abfiltriren des Molybdänniederschlages beseitigt und es wird heute sicherlich keine Versuchsstation mehr geben, welche im Wesentlichen nicht das Wagner'sche Princip adoptirt hätte.

Eine ähnliche Sache war es mit dem Magnesia-Niederschlage, dessen 12 stündiges Stehenlassen ebenfalls ein Dogma war, während es jetzt nach den Untersuchungen Märcker's festgestellt ist, dass man ganz unbedenklich abfiltriren kann, sowie der Niederschlag sich vollkommen klar abgesetzt hat. Es wird dies in 2—3 Stunden der Fall sein. (Wie Märcker nachwies, ist schon nach einer starken Viertelstunde der Niederschlag so gut wie völlig ausgefällt.)

Anders schon verhält es sich mit Niederschlägen wie oxalsaurem Kalk. Hier ist ein längeres Stehenlassen (am zweckmässigsten über Nacht) an einem warmen Orte geboten. Indessen kann es auch hier zuweilen vorkommen, dass man aus der Noth eine Tugend machen muss. Es wird beispielsweise der Fall zuweilen eintreten, dass man Morgens dem Chemiker die Analyse eines Kalksteins u. dgl. übergiebt und Abends die Resultate in Händen haben will. Wie wäre dies möglich, wenn man nach einer langwierigen Verdampfung im Wasserbade und der Abscheidung der Kiesel-

säure und des Ammoniak-Niederschlages 12 Stunden lang den Kalk-Niederschlag und alsdann ebenfalls 12 Stunden lang den Magnesia-Niederschlag stehen lassen wollte? Man hilft sich hier in der Weise, dass man — abgesehen von dem auf S. 17 beschriebenen raschen Verdampfen — den oxalsauren Kalk aus siedender Lösung mit heissem und allmählich zugesetztem überschüssigem oxalsaurem Ammoniak ausfällt und das Sieden so lange unterhält, bis der Niederschlag sich in dichter, körniger Masse zu Boden zu setzen beginnt. Alsdann stellt man ihn etwa 3 Stunden auf den Dampftrockenschrank und filtrirt die völlig geklärte Flüssigkeit ab. Handelt es sich nur um kleinere Mengen Kalk, wie z. B. bei Bestimmung desselben in der käuflichen Soda, so kann man diese raschere Methode auch unbedenklich dann anwenden, wenn kein zwingender Grund hierzu vorhanden ist.

Ueberhaupt mache man es sich zur Regel, wo immer es angeht, aus beinahe siedender Flüssigkeit und mit heissem Reagens zu fällen und das Erwärmen des Niederschlages bis zum Klären desselben fortzusetzen. Man erreicht hiermit eine rasche und gründliche Ausfällung und ist aller Calamitäten, wie Trübedurchlaufen der Flüssigkeit, überhoben.

5. Das Filtriren.

Zum raschen Filtriren gehört vor Allem die Auswahl geeigneter Trichter und die Fähigkeit, ein Filter richtig in den Trichter zu legen. So einfach und selbstverständlich dies klingt, so sehr wird namentlich gegen die zweite Voraussetzung oft gefehlt. Manche Chemiker scheinen keine Ahnung davon zu haben, dass bei richtiger Filtration die Flüssigkeit günstigenfalls in völlig ununterbrochenem Strahl durch das Filter geht, während sie auch in weniger günstigen Fällen mit rascher Aufeinanderfolge der einzelnen Tropfen filtriren soll.

Dass die Wahl eines guten Filtrirpapiers hierbei sehr zu Statten kommt, versteht sich von selbst[1]). Wo es zulässig ist, filtrire man mit Faltenfiltern. Die Zahl dieser Fälle wird allerdings keine sehr grosse sein, immerhin ist sie aber eine grössere, als man vielfach glaubt.

Die Faltenfilter kann man beispielsweise anwenden, wenn man einen in Wasser löslichen Bestandtheil (wie die lösliche Phosphorsäure der Superphosphate) bestimmt oder wenn man eine Flüssigkeit mit Niederschlag auf ein gewisses Volumen bringt und hiervon einen aliquoten Theil des Filtrates benutzt (z. B. bei der Schwefelbestimmung der Kiesabbrände nach der Aufschliessungsmethode) oder wenn man Niederschläge sehr rasch von an der Luft leicht veränderlichen Flüssigkeiten trennen will. Dies ist

[1]) Ein gutes und dabei billiges Filtrirpapier liefern Andrich und Richter in Leipzig.

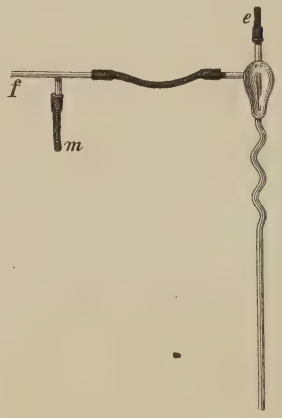
beispielsweise der Fall bei der Polarisation des mit Bleiessig gereinigten Zuckersaftes, welcher bei langsamem Filtriren sehr leicht gallertartig und hiermit zur Beobachtung im Polarisationsapparat ungeeignet wird.

Die Kunst, ein richtiges Faltenfilter zu machen, will auch gelernt sein. In Belgien und Frankreich sah Verfasser in den Laboratorien allgemein fertig bezogene Faltenfilter[1]) im Gebrauch, welche ausgezeichnet filtriren und eine grosse Zeitersparniss für viele Fabriken (z. B. Zucker- und Düngerfabriken) ermöglichen. Auch für die in der Fabrik selbst ausgeführten Proben der Fabriktitrirjungen sind solche fertige Faltenfilter sehr werthvoll, wenn die Proben Niederschläge enthalten, welche sich nicht rasch und vollständig durch Decantation von der Flüssigkeit trennen lassen.

Wer die Kunst richtig zu filtriren versteht, wird in den allermeisten Fällen eine Wasserluftpumpe entbehren können. In der That findet man auch bei aller sonstigen guten Ausstattung in den Fabriklaboratorien ver-

Fig. 5.

Fig. 6.



hältnissmässig selten einen solchen Filtrirapparat eingerichtet und noch seltener in Thätigkeit.

Dagegen hat man verschiedene andere einfache Kunstgriffe und Vorrichtungen, um ein rascheres Filtriren herbeizuführen. Die einfachste und dabei allerbeste Vorrichtung besteht darin, dass man an die Trichterröhre mittelst Gummischlauches eine etwa 2 Decimeter lange Glasröhre anhängt. Dieser Röhre giebt man zuweilen auch eine Schleife, wie es Fig. 5. zeigt.

Eine recht praktische und dabei einfache und billige Filtrirvorrichtung ist die sogen. amerikanische Wasserluftpumpe (Fig. 6), welche von Leybold's Nachf. in Köln zu 3 M. geliefert wird. Dieselbe lässt sich in jedem

[1]) Zu beziehen von Laurent, Paris-La-Villette, rue Mathis 11.

Laboratorium, welches Wasserleitung hat, bequem anbringen. Durch *e* nach *a* fliesst das Wasser, während *f* mit der Filtrirflasche und *m* mit einem Manometer verbunden ist, falls man ein solches anzubringen wünscht.

Verfasser empfiehlt, es sich ein für alle Mal zur Regel zu machen, die zum Filtriren bestimmten Trichter mit der ersterwähnten Vorrichtung (einer 2 Dec. langen Glasröhre) versehen auf einer Reihe von Filtrirgestellen vorräthig zu halten. Beobachtet man hierzu noch die sonstigen zum Gelingen des schnellen Filtrirens nöthigen Vorsichtsmassregeln, so wird man im Stande sein, ganz rasch zu filtriren. Die Anwendung einer wirklichen Wasserluftpumpe verliert für den Fabrikanalytiker auch desshalb an Bedeutung, weil er sehr oft ein Dutzend oder halbes Dutzend Filtrationen gleichzeitig zu machen hat. Die Anwendung der Wasserluftpumpe würde hier in Wirklichkeit Zeitverlust sein. In wissenschaftlichen Laboratorien verhält sich die Sache gerade umgekehrt. Hier macht man nicht Analysen en gros und geschäftsmässig, wie der Fabrik-, Handels- oder Agriculturchemiker, sondern man macht sie der Reihe nach, wie gerade es der Gang der wissenschaftlichen Arbeit mitbringt. Dass es in diesem Falle von ausserordentlichem Werthe ist, eine solche einzige Analyse durch Hülfe der Wasserluftpumpe möglichst zu beschleunigen, liegt auf der Hand.

Hat man schwer filtrirende Flüssigkeiten, so bedient sich der Fabrikchemiker am besten der oben beschriebenen kleinen amerikanischen Pumpe.

6. Das Auswaschen.

Die chemisch-technische Analyse sucht das langwierige Auswaschen möglichst zu umgehen. Desshalb werden Flüssigkeiten, welche schwer auszuwaschende Niederschläge enthalten, auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Hat sich die Flüssigkeit einigermaassen geklärt, so filtrirt man einen aliquoten Theil ab. Beispielsweise bringt man auf $^1/_4$ l und filtrirt 100 oder 200 ccm ab, oder man bringt auf 1 l und filtrirt 20 ccm ab u. s. w. Oft wiederholt sich auch dieses Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen und Abfiltriren eines aliquoten Theiles zwei bis drei Mal bei ein und derselben Analyse (die Bestimmung des Traubenzuckers bei „Zucker“ und der Abschnitt „Bodenanalyse“ geben hiervon manche Beispiele).

Muss man aber das Auswaschen eines Niederschlages vornehmen, so kann ich nur die Mahnung von Fresenius wiederholen, sich nicht auf Schätzen und Meinen zu verlassen, sondern stets auf bekannte Weise sich vom vollendeten Auswaschen zu überzeugen.

In gewissen Ausnahmefällen kann man sich allerdings von dieser Regel dispensiren. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn man Tag für Tag ein und dieselbe Substanz in derselben Menge analysirt und hierbei etwa

einen geringen Kieselsäure- oder Eisenoxyd-Niederschlag abzufiltriren hat. Hier wird natürlich die hundert- und tausendfältige Uebung hinreichen, um sich sagen zu können, dass nach drei- oder viermaligem Auswaschen der geringe Niederschlag vollkommen rein ist.

Dagegen kann auch die oftmaligste Wiederholung keine Garantie dafür bieten, dass Niederschläge wie schwefelsaurer Baryt, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, oxalsaurer Kalk in diesem oder jenem Momente vollkommen ausgewaschen sind.

7. Das Trocknen und Glühen.

Noch weit mehr als das Auswaschen sucht man das Trocknen der Niederschläge zu vermeiden.

Es wird desshalb — und nicht nur in Fabriklaboratorien, sondern auch in den Handelslaboratorien, agriculturchemischen Versuchsstationen und überhaupt überall da, wo sich viele Analysen täglich häufen, der Niederschlag feucht im Tiegel verbrannt, sofern kein chemisches Bedenken (wie z. B. beim Chlorsilber-Niederschlage) dem gegenübersteht.

Man hebt zu diesem Zwecke das Filter behutsam aus dem Trichter heraus und legt es auf grobes Filtrirpapier. Indem man es auf demselben wiederholt auf neue trockene Stellen bringt und gelinde drückt, gelingt es in einigen Sekunden, die anhaftende Feuchtigkeit zu einem sehr grossen Theile wegzunehmen. Das so vorbereitete Filter wird direct in den Tiegel gebracht und in demselben verbrannt.

Auf diese Weise kann der in der Praxis stehende Analytiker ohne alles Bedenken Niederschläge wie schwefelsauren Baryt, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, oxalsauren Kalk, Eisenoxyd, Kieselsäure u. s. w. behandeln.

Diese Methode der directen Filterveraschung ist mindestens ebenso genau als die indirecte Methode des vorherigen Trocknens. Denn bei ersterer ist Substanzverlust, wie er beim Abnehmen des trockenen Niederschlages mit der Federfahne und beim Verbrennen des Filters an der Spirale oder auf dem Deckel des Tiegels vorkommt, weit mehr (sozusagen völlig) ausgeschlossen und die Verkohlung des feuchten Filters ist, wie neuere Versuche beweisen, eine vollständigere, als die des trockenen, welches leicht nicht vollständig verbrennbare theerartige Verkohlungsproducte liefert.

Ist der geglühte Niederschlag in seinem äusseren Aussehen verdächtig, so steht es in den meisten Fällen in der Hand des Chemikers, diesen Fehler zu corrigiren. So behandelt man geglühten schwefelsauren Baryt, welcher grau statt weiss ist, mit etwas Schwefelsäure, raucht ab und glüht abermals. Ebenso befeuchtet man pyrophosphorsaure Magnesia, welche eine kleine schwarze Stelle zeigen sollte, mit Salpetersäure (nöthigenfalls wieder-

holt) und glüht, bis die Masse rein weiss oder graulich-weiss ist. Es ist jedoch zu betonen, dass auch bei der directen Verkohlung des feuchten Filters sammt Niederschlag nur in seltenen Fällen der geglühte Niederschlag in seiner Beschaffenheit etwas Abnormes zeigen wird.

Erlaubt es die Natur des Niederschlages nicht, denselben entweder für sich allein oder mit dem feuchten Filter im Tiegel zu glühen, so wendet man zweckmässig folgendes Verfahren an, welches das langweilige Abwägen eines bei 100 oder 110° getrockneten Filters und das abermalige Wägen des Filters sammt Niederschlag bis zum constanten Gewicht umgehen lässt.

Man schneidet sich zwei Filter von derselben Stelle des Papieres und möglichst gleichem Durchmesser, legt je eines derselben auf eine Schale der feinen chemischen Wage und schneidet nun so lange mit der Scheere kleine Stückchen von dem jeweils schwereren ab, bis beide Filter vollkommen sich im Gleichgewichte halten. Alsdann filtrirt man den Niederschlag auf das Filter, welches auf der linken Schale[1]) der Wage lag, trocknet dasselbe auf Filtrirpapier vorläufig ab (wie oben beim Trocknen der Niederschläge beschrieben wurde) und stellt die beiden Filter während 1—2½ Stunde (je nach der Natur und Grösse des Niederschlages) in den Dampftrockenschrank.

Selbstverständlich darf man, um das Glühen nicht zu erschweren, nicht zu viel Substanz in Verwendung nehmen. Namentlich wird dies der Fall sein, wenn beim Glühen der Niederschlag sich chemisch verändert, wie z. B. beim Magnesia- und Kalk-Niederschlage. Um den oxalsauren Kalk bequem durch Glühen in Aetzkalk überzuführen, darf die resultirende Gewichtsmenge Aetzkalk nicht wohl 0,1—0,15 g übersteigen. Sonst hat man zu lange bis zum constanten Gewicht zu glühen und verliert seine Zeit mit einer ganzen Reihe Wägungen. Wollte man dementsprechend bei der Analyse von Kalkstein etwa nur 0,2 g Substanz abwägen, so würde die Bestimmung der übrigen Bestandtheile unter Umständen zu ungenau. Man wägt desshalb 1 g Kalkstein ab und bestimmt Kieselsäure und Ammoniak-Niederschlag in der gesammten Lösung. Das Filtrat des Ammoniak-Niederschlages bringt man auf 500 ccm oder 250 ccm und nimmt ⅕ (=0,2 g Kalkstein) zur Kalkbestimmung. Die übrigen ⅘ der Flüssigkeit fällt man ebenfalls mit oxalsaurem Ammoniak, vereinigt die beiden Filtrate des Kalkniederschlages und bestimmt in dem gesammten (1 g Kalkstein entsprechenden) und nöthigenfalls durch Eindampfen concentrirten Filtrate die Magnesia.

Diese kurzen Andeutungen werden genügen, um das in der Praxis übliche Trocknen und Glühen der Niederschläge zu veranschaulichen.

---

[1]) Da die beiden Balken der Wage nie vollkommen gleich lang sind, muss man bei beiden Wägungen jedes Filter auf ein und dieselbe Schale legen.

Erwähnt sei noch, dass der Praktiker den Tiegel nach dem Glühen nicht im Exsiccator, sondern auf dem Drahtdreiecke oder einem Marmorblock erkalten lässt und dass ebenso auch das Anfassen des kalten Tiegels mit den sauberen Fingern statt mit der Tiegelzange erfolgt.

III. Die Ausführung der Fabrikanalysen.

1. Allgemeines.

Keine irgendwie nennenswerthe Fabrik der chemischen Grossindustrie kann heutzutage ohne die eingehendste und unablässigste chemische Controle der Rohmaterialien, des Betriebes und der fertigen Producte bestehen.

Am schärfsten ausgeprägt finden wir diese Controle bei den chemischen Fabriken im engeren Sinne d. h. solchen Fabriken, welche die wichtigsten anorganischen Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure) und die wichtigsten Salze der Alkalien (Soda, Potasche, Salpeter u. dgl.) fabriciren. Wir gehen desshalb auch bei der folgenden Schilderung im Allgemeinen von den Verhältnissen, wie sie in einer grossen „chemischen“ Fabrik herrschen, aus. Die analytische Controle der übrigen Fabriken theilt mit derjenigen der chemischen Fabriken dieselben Principien, nur ist sie mehr oder weniger modificirt oder mit Rücksicht auf die Intensität abgeschwächt.

Die analytische Controle der Fabriken würde niemals ihre heutige Ausdehnung erreicht haben, wenn sie sich nicht in vollem Umfange die grossen Vortheile der Maassanalyse zu Nutzen gemacht hätte. Diese Vortheile beruhen nicht nur in der weit schnelleren Ausführung der Analysen, sondern ebenso sehr auch in der Möglichkeit, der Chemie völlig Unkundige für diese maassanalytischen Bestimmungen abzurichten. Neben den wissenschaftlich gebildeten Chemikern existirt in den chemischen Fabriken ein Heer sogen. Titrirjungen, welche theils in der Fabrik selbst, theils in einem an das Laboratorium angrenzenden Raume Titriranalysen auszuführen haben.

2. Die Probenahme.

Eine sehr charakteristische Eigenheit der Fabrikanalysen ist die ihnen fast stets vorausgehende Entnahme einer grösseren Durchschnittsprobe. Man sieht leicht ein, dass, wo man es mit Tausenden von Kilogrammen zu thun hat, die Analyse einer willkürlich herausgegriffenen handvoll Probe ohne Werth sein muss.

Desshalb werden auch ganz allgemein von den ankommenden festen und flüssigen Rohmaterialien, sowie von den festen und flüssigen Zwischen- und Endproducten geeignete mehr oder weniger grosse Durchschnittsproben zur Analyse entnommen.

A. Probenahme fester Materialien.

Das Probeholen und Probezerkleinern ist stets Sache der Laboratoriumsjungen. Sind von letzteren Mehrere vorhanden, so überträgt man beide Geschäfte am zweckmässigsten ein für alle Mal ein und derselben Person, von deren Gewissenhaftigkeit man vollkommen überzeugt ist. Trotz aller Zuverlässigkeit der ausführenden Person ist es aber ganz entschieden das Beste und Richtigste, wenn der Chemiker selbst bei der Probenahme zugegen ist und auch die Zerkleinerung der Probe controlirt.

Dass er bei allen und jeden Probenahmen persönlich mitgehen soll, kann natürlich nicht verlangt werden. Namentlich wird es ihm seine Zeit nicht gestatten, die Einsammlung der oft sehr zahlreichen Durchschnittsproben des Betriebes stets und ganz zu überwachen. Hierfür sind zuverlässige besondere Leute in der Fabrik angestellt. Sie haben — neben anderen Obliegenheiten — die Betriebsproben zu sammeln und in das Laboratorium zu tragen, resp. tragen zu lassen.

Auch bei der Probenahme der Endproducte kann der Chemiker unmöglich immer zugegen sein. Diese Probenahme erfolgt im Verpackungsraum und zwar so, dass von jedem gefüllten Fass, Sack u. dgl. (oder bei einer grossen Zahl derselben von jedem zehnten oder zwanzigsten etc.) eine Probe in eine daneben stehende Kiste von dem Verpacker geworfen wird. Der Inhalt dieser Kiste wird alsdann tüchtig durcheinander gemischt und hiervon die endgültige Durchschnittsprobe genommen. Es ist nun völlig klar, dass der Chemiker seine Zeit besser zuzubringen hat, als alle paar Minuten zu controliren, ob auch wirklich beim Verpacken des Endproductes die Probe gewissenhaft genommen wird. Dagegen ist es seine Pflicht, die Probenahme der Zwischenproducte und Endproducte von Zeit zu Zeit zu controliren und jede hierbei gefundene Nachlässigkeit strenge zu rügen und event. für die Bestrafung des Säumigen Sorge zu tragen.

Stets aber sei der Chemiker bei der Probenahme der ankommenden Rohmaterialien zugegen, wenn dieselbe nur eine **ein**malige ist. Wiederholt sich diese Probenahme dagegen täglich 8—14 Tage, ehe die Durchschnittsprobe genommen wird (wie z. B. bei ankommenden Kohlen, Koks, Salz, Pyriten u. s. w.), so kann er bei absolutem Mangel an Zeit auch ein oder das andere Mal hierbei fehlen. Niemals aber sei er in dieser Beziehung bequem, sondern mache es sich zum Grundsatze, selbst dabei zu sein, wenn es irgend möglich ist.

Die Proben werden in kleinen hölzernen Probekisten von etwa 20 l. Inhalt geholt und von diesen in eine grosse Probekiste (Inhalt etwa 100 l.) jeweils geschüttet. Im Corridor des Laboratoriumsgebäudes stehen diese kleinen und grossen Probekisten mit passenden Aufschriften versehen in oft langen Reihen neben- und übereinander.

Um ein anschauliches Bild der in grossen chemischen Fabriken üblichen Probenahme zu geben, wollen wir den Analytiker mit seinem „Probejungen“ auf seinem täglichen „Probeholen“ begleiten.

Die Rohmaterialien werden durch einen bis ins Innere der Fabrikräume führenden Schienenweg tagtäglich zugeführt. Keine grössere chemische Fabrik — es sei denn gerade, dass sie an einem bedeutenderen Flusse oder Kanal[1]) liege — kann heutzutage ohne unmittelbaren Anschluss an die Eisenbahn existiren. Desshalb findet man oft eine eine Stunde lange von der Fabrik hergestellte Zweigbahn bis zur nächsten Eisenbahnstation. Ist der Güterverkehr ein sehr bedeutender, so besitzt die Fabrik zuweilen sogar ihr eigenes Material an Lokomotiven und Eisenbahnwaggons, sowie ihr eigenes Zugpersonal. Dies ist beispielsweise in der Solvay'schen Sodafabrik zu Wyhlen, deren chemischem Laboratorium Verfasser vorsteht, der Fall.

Die Ankunft der Eisenbahnzüge in der Fabrik wird von dem Hofaufseher dem Vorstand des chemischen Laboratoriums gemeldet und zugleich die Richtung bezeichnet, in welcher die einzelnen Waggons mit Rohmaterialien stehen. Letzteres ist bei grossen Fabriken zur Vermeidung unnöthigen Suchens durchaus nicht überflüssig.

Der Chemiker geht nach erfolgter Meldung des Hofaufsehers möglichst sofort mit dem „Probejungen“ zum Nehmen der Probe. Der Probejunge führt eine, resp. einige der erwähnten kleineren Kisten nebst einer Schaufel mit sich. An Stelle letzterer tritt zuweilen der Probestecher (siehe unten) oder ein Hammer.

Die kommenden und gehenden festen Produkte liegen entweder direct auf den Eisenbahnwaggons (Steinkohlen, Koks, Pyrite, Kalkstein u. s. w.) oder sie sind in Fässern, oder resp. Säcken verpackt.

Ist das betreffende Material direct in die Waggons geladen, so steigt der Probejunge behufs Probenahme entweder auf den Waggon oder er nimmt die Probe von der ausgeladenen (im Hof- oder Lagerraume liegenden) Masse. Ist das Material dagegen in Fässern oder Säcken verpackt,

---

[1]) In Frankreich, Belgien und Holland, welche Länder bekanntlich ausgedehnte Canalnetze besitzen, spielt der Transport auf dem Wasserwege eine viel grössere Rolle als bei uns. Dass auch die deutschen Fabriken dieses billigste aller Beförderungsmittel vorziehen, wenn Gelegenheit hierzu gegeben ist und kein triftiger Grund (wie allzugrosse Zeitversäumniss, schwierigere Verladung, grosse Empfindlichkeit der Waare gegen Havarie etc.) dagegen spricht, versteht sich von selbst. So beziehen beispielsweise die chemischen Fabriken der Rheingegend, welche dicht am Rhein oder an dessen schiffbaren Nebenflüssen liegen, die spanischen Kiese auf dem See- und Wasserwege. In ähnlicher Weise beziehen am Rhein oder dessen Nebenflüssen liegende Fabriken auf dem Wasserwege das von der Umgebung Heilbronn's kommende Steinsalz u. s. w.

so öffnet man entweder dieselben und nimmt von jedem, resp. jedem fünften oder zehnten, zwanzigsten u. s. w. Fass oder Sack eine kleine Probe; oder man kann auch, falls man es mit Säcken zu thun hat, das Oeffnen unterlassen und mittelst des Probestechers in den Sack stechen und auf diese Weise eine Probe entnehmen.

Der Probestecher (Fig. 7.) ist ein langer, innen hohler und an einer Seite durch eine Längsspalte offener Bohrer aus starkem Eisenblech, welcher oben mit einem Handgriff versehen ist und unten in eine scharfe Spitze ausgeschmiedet ist.

Fig. 7.

Die Anwendung des Probestechers ermöglicht es, dass man durch die ganze Schicht der Substanz hindurch aus jeder Höhenlage eine Probe nehmen kann. Nimmt man die Probe von Säcken oder Fässern, so sticht man nur einmal in den betreffenden Sack oder das betreffende Fass. Hat man dagegen von einem im Magazine u. s. w. lagernden grossen Haufen eine Probe zu nehmen, so muss man natürlich den Probestecher an verschiedenen Stellen (je nach der Grösse des Haufens etwa 6—12 mal) einsenken.

In den Rohzuckerfabriken ist der Probestecher vielfach gebräuchlich. Wenn beispielsweise 1200 auf dem Lagerraume befindliche Säcke von einem Händler gekauft werden und desshalb auf ihren mittleren Zuckergehalt geprüft werden sollen, so begeben sich der Chemiker der Rohzuckerfabrik und der Agent des Zuckerhändlers auf den Lagerraum und ziehen dort aus etwa 10—20 Säcken mittelst des Probestechers eine Probe, welche jeweils auf eine sauber gemachte Stelle des Bodens ausgeklopft wird. Nachdem alle Proben durcheinander gemischt sind, werden drei Probeflaschen gefüllt und versiegelt. Je eine der Flaschen dient für Fabrik und Händler, während die Dritte für eine etwa nothwendig werdende Schiedsrichteranalyse reservirt bleibt. Ebenso gebräuchlich ist der Probestecher in den Chlorkaliumfabriken, in den Dünger- und Salpeterfabriken u. s. w.

Wendet man den Probestecher an, so handelt es sich fast stets nur um eine einmalige Probenahme. Solche einmaligen Proben werden in der kleinen Kiste direct ins Laboratorium zur weiteren Behandlung gebracht. Von vielen Materialien (namentlich solchen, welche regelmässig jeden Tag oder mehrere Mal per Woche ankommen) nimmt man mehrere (6—12) Proben, und leert dieselben aus in der kleinen Kiste jedesmal in die grosse, im Corridor des Laboratoriums stehende, so dass die schliesslich erhaltene Durchschnittsprobe das Mittel von etwa 6—12 Einzelsendungen repraesentirt.

Angenommen nun, man habe die weiter zu bearbeitende endgültige

Durchschnittsprobe vor sich, so kann man je nach der Natur des Materials vier Fälle unterscheiden.

1. Die Probe ist ein feines Pulver, welches weiterer Zerkleinerung behufs Vornahme der Analyse nicht mehr bedarf (calc. Soda, Potasche, der gemahlene Kalkstein der Leblanc'schen Sodafabriken, viele Farben u. s. w.).

2. Die Probe ist pulverförmig, wobei jedoch feineres Pulver mit gröberem und mit Knollen abwechselt. (Guano, Superphosphat, Chilisalpeter, Steinsalz u. s. w.) In diesem Falle schüttet man die Durchschnittsprobe auf einen grossen Bogen Packpapier, breitet dieselbe gleichmässig in dünner Schicht über das Papier aus und zerdrückt mit einem Porzellanpistill die Knollen und gröberen Theile. Alsdann schichtet man die ganze Probe zu einem Haufen zusammen, arbeitet denselben tüchtig mit beiden Händen durch und breitet ihn abermals zu einer gleichmässigen Schicht über das ganze Papier aus. Entweder nimmt man nun die Probe oder man wirft es abermals zum Haufen auf, mengt und breitet nochmals aus und nimmt nunmehr die Probe.

3. Die Probe besteht aus Stücken oder aus hartem Pulver, welche beide einer vorherigen eigentlichen Zerkleinerung bedürfen. Ein Beispiel für den ersten Fall sind die Steinkohlen und Koks, ein Beispiel für den letzteren ist das Sulfat (schwefelsaure Natron) der Leblanc'schen Sodafabriken. Die Kohlen und Koks werden im eisernen Mörser zerstossen, das Sulfat in einer auf dem Princip der Kaffeemühlen beruhenden Zerkleinerungsmaschine gemahlen.

4. Die Probe ist steinförmig oder besteht aus Metallverbindungen. Beispiele: Kalkstein, Eisenerze, Roheisen, Stahl, Bronze. In diesem Falle muss meist eine ganz systematische Zerkleinerung vorgenommen werden.

Von grösseren Steinen schlägt man mit einem Hammer kleine Stücke ab, welche im eisernen Mörser zerstossen werden. Das erhaltene Pulver wird durch ein Sieb oder grosses Drahtnetz getrieben und das auf dem Siebe Bleibende von Neuem gepulvert und gesiebt, bis Alles durch die Maschen gegangen ist. In ähnlicher Weise verfährt man bei Roheisen, Stahl u. s. w.

Ein Beispiel einer schon ziemlich weitläufigen Zerkleinerung und Probenahme bieten die Pyrite. (Näheres hierüber siehe bei diesen.) Nachdem man die Probenahme von den einzelnen Waggons beendigt hat, lässt man die einzelnen Steine noch zunächst auf Eigrösse kleinklopfen. Man hat hierfür einen besonderen kleinen Raum in der Fabrik und zwei oder drei Arbeiter, welche nach Art der Chausseesteinklopfer dieses Geschäft erledigen. Alsdann nimmt man von der mit Schaufeln durcheinandergeworfenen Probe eine kleinere heraus, welche in Stücke von Grösse eines Taubeneies zerschlagen wird.

Diese Probe wird nun im Laboratorium im eisernen Mörser klein gestossen, wobei natürlich das Durchsieben ebenfalls angewendet wird. Nachdem Alles durch das Sieb gegangen ist, breitet man das Pulver auf einem Bogen Papier aus und nimmt von ihm an verschiedenen Stellen eine Probe die man in eine mit eingeschliffenem Stöpsel versehene Flasche füllt.

Nun nimmt man hiervon wieder einen Theil (einige Gramm), den man in der Achatschale ganz fein reiben lässt. Das resultirende Pulver wird schliesslich noch gebeutelt, wobei natürlich so lange gebeutelt und von Neuem das Zurückbleibende verrieben werden muss, bis Alles durch das Beuteltuch gegangen ist.

Erwähnt sei hier noch, dass man oft auch (namentlich bei Erzanalysen) die Probe des im eisernen Mörser zerstossenen Pulvers dadurch nimmt, dass man letzteres kreisförmig ausbreitet und mit dem Stiele eines Hornlöffels dasselbe kreuzförmig durchschneidet, wodurch vier Quadranten entstehen. Einen Quadranten füllt man in die Probeflasche. Zuweilen wiederholt man diese Probenahme eines Quadranten ein oder zweimal.

Manchmal nimmt man die Probe in der Weise, dass man in das ausgebreitete feine Pulver mit dem Stiele eines Löffels eine Reihe paralleler Linien zieht, welche von ebensoviel Parallelen senkrecht durchschnitten werden. An jedem Schnittpunkte wird eine kleine Probe entnommen. Diese Art der Probenahme wendet man nur dann an, wenn es sich darum handelt, aus mehreren Kilo Substanz eine grössere Durchschnittsprobe von einigen hundert Grammen zu nehmen.

B. Die Probenahme flüssiger Materialien.

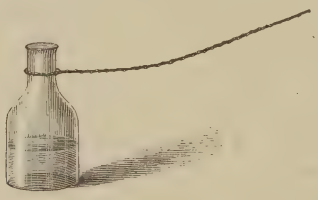
Die flüssigen Rohmaterialien werden in grossen (25—50 l haltenden Korbflaschen, in Fässern oder in eigens eingerichteten Waggons (Cisterne-Waggons) versendet. Ausnahmsweise können natürlich auch andere Verpackungsarten vorkommen (man denke beispielsweise an das in schmiedeeisernen Flaschen versendete Chlormethyl und dgl.).

Man nimmt die Proben flüssiger Rohmaterialien und Endproducte einfach auf diese Weise, dass man aus etwa dem fünften, zehnten oder zwanzigsten Gefässe eine genügende Menge herausnimmt und hieraus durch Vermischen eine Durchschnittsprobe herstellt. Werden flüssige Rohmaterialien aus Fässern in Reservoirs entleert, so benutzt man häufig ein kleines Probefläschchen (Fig. 8.), welches man an einem eisernen Drahte unter die Fassöffnung hält. Die jeweils gewonnene Probe wird in eine daneben stehende grosse Flasche entleert und letztere schliesslich ins Laboratorium gebracht.

Hat man es mit Flüssigkeiten zu thun, welche in ihren verschiedenen Horizontalebenen eine oft merklich von einander abweichende Zusammen-

setzung haben, so nimmt man die Probe mit einem langen Glasrohr von etwa 20 mm innerem Durchmesser, welches man in die Flüssigkeit senkrecht hineintaucht. Indem man die obere Oeffnung mit dem Daumen verschliesst und alsdann das Rohr wieder herauszieht, erhält man eine Durchschnittsprobe von jeder Höhe der Flüssigkeit. Das Glasrohr entspricht also dem für feste Materialien verwendeten Probestecher.

Fig. 8.



Hat man aus einer sehr grossen Menge Flüssigkeit die Probe zu nehmen (z. B. aus einem 10—15000 Kilo fassenden Cisternewaggon oder aus einem 100—200000 Kilo fassenden grossen Sammelreservoir), so muss man die Probenahme mit dem Glasrohre mehrere Mal wiederholen.

Was die Probenahme der flüssigen Zwischenproducte betrifft, so sind an den betreffenden Apparaten Hähne oder Ventile angebracht. Durch Oeffnen derselben kann man sich jederzeit und pro Tag beliebig oft Proben holen. Beispielsweise schickt man jede Stunde oder halbe Stunde den Probejungen in die Fabrik, um eine Flüssigkeitsprobe von einem Apparate zu holen, falls es darauf ankommt, eine grössere Durchschnittsprobe zu erhalten.

Will man jedoch eine Durchschnittsprobe haben, welche aus einer unendlichen Summe fortwährend ohne Unterlass genommener Einzelproben besteht, so wendet man die sogen. Tropfflaschen an. Es sind dies grosse, circa 50 Liter haltende Korbflaschen, in welche die betr. Flüssigkeit ununterbrochen tropfenweise einfliesst. Den Zufluss regulirt man mittelst eines Ventiles und das tropfenweise Zufliessen wird dadurch bewerkstelligt, dass man mittelst Kautschuckschlauchverbindung ein Glasrohr einschaltet, welches an seinem oberen Ende innen einen schmalen Kautschuckring trägt, in welchem ein kleines zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasröhrchen steckt.

Erwähnt sei hier noch, dass man stark concentrirte Flüssigkeiten, bei welchen etwaige Fehler beim Abmessen schon sehr ins Gewicht fallen, nicht direct zu der Analyse verwendet, sondern dass man sie auf ein gewisses Volumen zuerst verdünnt (z. B. 1,10 oder 20 ccm zu 100, 200, 500, oder 1000 ccm) und von dieser verdünnten Flüssigkeit einen aliquoten Theil nimmt.

Oder man bedient sich einer höchst genauen Pipette, z. B. einer 1 ccm. Pipette, welche in $^1/_{100}$ ccm eingetheilt ist.

C. Die Probenahme der Gase.

Es kann sich hier nur um Betriebsproducte handeln, da in Fabriken weder gasförmige Rohmaterialien empfangen, noch gasförmige Endproducte verschickt werden[1]).

Die Probenahme der von Dampfkesselfeuerungen herrührenden Rauchgase, der Generator-, Hochofen- und Cupolofengase, der Saturationsgase und Betriebsofengase (z. B. von Rohsodaschmelzöfen, Ultramarinbrennöfen u. s. w.) wird im Abschnitte „technische Apparate" gemeinschaftlich besprochen.

3. Die Fabriktitrirjungen und ihre Functionen.

Wir gebrauchen hier das Wort „Fabriktitrirjungen" im engeren Sinne, d. h. im Gegensatze zu den Laboratoriumstitrirjungen.

Viele Fabrikationen erfordern eine beständige analytische Controle des Betriebes in den eigentlichen Fabrikräumen selbst. Es sind zu diesem Zwecke an geeigneten Plätzen in der Nähe der zu controlirenden Apparate Experimentirtische aufgestellt mit den nothwendigsten chemischen Utensilien, wie einer oder zwei Büretten, einer oder einigen Pipetten, einem Thermometer[2]), Glasstäben, Lackmustinctur und Lackmuspapier, Methylorangelösung, einer Normallösung, destillirtem Wasser, Trichter, Scheere, einem oder zwei Bechergläsern, einer oder zwei Porzellantassen, Dreifüssen und Bunsen'schen Brennern ausgestattet. Oefters findet man auch zwei kleine Reservoire, welche die Normallösung[3]) und mit Lackmustinctur bereits gefärbtes Wasser[4]) enthalten, neben dem Experimentirtisch aufgehängt. Dies ist das Reich der Fabriktitrirjungen!

Fabriken mit continuirlichem Betriebe müssen sich selbstverständlich je

---

[1]) Die Kohlengasfabriken liefern allerdings (auf dem Wege von Rohrleitungen) ihren Consumenten ein gasförmiges Product. Die Probenahme des Steinkohlengases siehe bei „Gasfabrikation."

[2]) In Fabriken benutzt man zum Messen der Temperatur der im Betriebe erzeugten Flüssigkeiten Thermometer, welche auf Birnbaumbrett befestigt und deren Kugeln durch ein Metallgitter geschützt sind. Die Scala ist auf dem Brett eingeschnitten. Ein solches Thermometer kostet 80 Pf. — 1 M.

[3]) Schwefelsäure hebt man in mit Blei ausgefütterten Holz-Behältern auf.

[4]) Man verwendet für die Fabrikversuche (und auch für viele Versuche der Laboratoriumsjungen) gewöhnliches Wasser. Um den Kalk desselben zu neutralisiren, setzt man vor Beginn des Versuches so lange titrirte Schwefelsäure hinzu, bis blaues Lackmuspapier schwach geröthet wird.

zwei Jungen für ein und dieselbe „Controlstation“ halten. Dieselben lösen sich gleich allen übrigen Fabrikarbeitern Morgens und Abends 6 Uhr und jede Woche in der Tag- und Nachtschicht ab. Neben den Experimentirtischen sind die Tafeln angebracht, auf welche der Titrirjunge seine Zahlenresultate notirt. Die Prüfungen werden je nach der Grösse der Fabrik und Art der Fabrikation etwa alle 10, 15, 30, 45 Minuten oder jede Stunde wiederholt. Dauerte die Pause zwischen zwei Prüfungen derselben Probe länger als 1 — 2 Stunden, so wäre es unnütz, in der Fabrik selbst Titrirjungen aufzustellen. Man könnte diese Arbeit dann weit richtiger den Laboratoriumstitrirjungen übertragen.

Welches sind nun die Obliegenheiten der Fabriktitrirjungen? Selbstverständlich können irgendwie eingehendere titrimetrische Versuche nicht in Betracht kommen. Es sind vielmehr höchst einfache und schnell ausführbare und titrimetrische Prüfungen, welche hier in der Fabrik mitten unter dem Getöse der Maschinen und unter dem Gedränge der ab- und zugehenden Arbeiter ausgeführt werden.

Nichts desto weniger sind diese analytischen Prüfungen von grosser Wichtigkeit, weil sie es ermöglichen, das werdende chemische Product auf auf allen seinen Wegen unausgesetzt zu verfolgen. Wo irgend eine Unregelmässigkeit in der Fabrikation entstanden ist oder zu entstehen droht, wird sie mit Hülfe dieser Prüfungen alsbald entdeckt. Die stumme, aber beredte Sprache der Zahlen, welche der Titrirjunge auf die Tafel schreibt, sind dem vorübergehenden Vorarbeiter, Aufseher, Betriebsführer oder Analytiker ein Warnungssignal und augenblicklich kann in den Gang der Fabrikation durch passende Abänderungen helfend eingegriffen werden.

Wie man also sieht, ist die analytische Controle in den Fabrikräumen selbst von ganz ausserordentlicher Bedeutung. Die Jungen, welchen diese Controle obliegt, haben in grossen Fabriken wenig Zeit zu stiller Beschaulichkeit. Das ist ein ewiges geschäftiges Hin- und Hereilen, Treppauf- und Treppabspringen zu den verschiedenen Apparaten, Oefen und Plätzen, wo sie ihre Proben zu holen, resp. in Empfang zu nehmen haben. In Eile werden die auf dem Tische angesammelten Proben geprüft und von Neuem beginnt die Jagd nach neuen Proben. Wenn wir noch hinzufügen, dass diesen kleinen 14—16jährigen Jungen häufig auch noch die Ueberwachung und Handhabung dieser und jener Betriebs-Apparate obliegt, so wird man gerne zugeben, dass ihre Arbeit nicht ohne Bedeutung, aber auch nicht ohne Strapazen ist. Muss doch dieser Dienst ebenso pünktlich am heissen Sommertage erfüllt werden, wann die Glut der Sonne sich mit der strahlenden Hitze der Apparate und Feuerungen vereinigt, als auch in kalten Winternächten, wann der eisige Wind durch die Fensterluken pfeift und die Flamme des Bunsen'schen Brenners auf dem Experimentirtisch in ihrer Existenz bedroht.

4. Die Laboratoriumsanalysen.

A. Das Sammeln, Auswechseln und Aufbewahren der Proben.

In Fabriken mit continuirlichem Betriebe hat man sich für jedes im Laboratorium unter analytischer Controle stehende Betriebsproduct drei Flaschen zu halten, wovon eine für die Nachtschicht und zwei für die Tagschicht bestimmt sind.

Das Sammeln der Proben in der Fabrik erfolgt in der Regel durch einen hierfür besonders angestellten Arbeiter, welcher selbstverständlich ausserdem noch andere Functionen zu verrichten hat. Dieser Arbeiter holt Morgens nach 6 Uhr in den Fabrikräumen die an den verschiedenen Plätzen zerstreuten Nachtprobeflaschen, resp. er hat auch dieselben zu füllen, wenn dies nicht schon geschehen ist. Sämmtliche Flaschen werden in den hölzernen „Probekasten" gestellt, welcher eine grosse Anzahl einzelner Fächer enthält. In diesem Probekasten trägt der Arbeiter die Nachtproben in das Laboratorium der Laboratoriumstitrirjungen. Nehmen wir an, es sei am 6. December Morgens 7 Uhr. Die Laboratoriumsjungen beginnen nun die soeben gebrachten Nachtproben vom 5. auf den 6. December, sowie die am 5. December Abends vor 6 Uhr gebrachten Tagproben des 5. December zu untersuchen. Abends holt er wieder die Morgens gebrachten Nachtproben und die vor 24 Stunden gebrachten Tagproben, während er gleichzeitig die Tagproben vom 6. December bringt.

Diese Proben werden zweckmässig auf einem mehrere Fächer enthaltenden Flaschengestell aufbewahrt. Es werden also über Nacht nur die Abends gebrachten Tagproben, des folgenden Tages dagegen ausserdem noch die Morgens gebrachten Nachtproben auf dem Flaschengestelle stehen.

Diese Schichtproben sind demnach Eintagsfliegen. Ihre Existenz hört nach 12, resp. nach 24 Stunden auf. Anders dagegen verhält es sich mit den Proben, welche die Untersuchung der Rohmaterialien und der Endproducte betreffen. Dieselben werden meist mit Sorgfalt einen oder einige Monate wohlversiegelt aufbewahrt, damit die Fabrik auf Grund dieser Proben ihre Rechte als Käufer oder Verkäufer geltend machen kann. Tag der Probenahme, Name des Verkäufers resp. Käufers, gefundener Procentgehalt des oder der maassgebenden Bestandtheile, Gewicht und Art der Verpackung (Säcke, Fässer) und Nummer werden auf den Etiketten, sowie in ein besonderes Büchelchen (siehe später bei „Eintragen der Analysenresultate") aufgeschrieben.

Sehr oft existiren genau detaillirte Abmachungen über die Entnahme und Aufbewahrung der Proben zwischen Käufer und Verkäufer. Dies

gilt namentlich für k. Dünger, Zucker u. dgl. In Gegenwart von Bevollmächtigten des Käufers und Verkäufers werden beispielsweise von der in genau bestimmter Weise genommenen Durchschnittsprobe (wie früher schon einmal erwähnt) drei Fläschchen vollgefüllt. Letztere werden wohlversiegelt und in der Weise vertheilt, dass jede Partei ein Fläschchen erhält, während das dritte Fläschchen in streitigen Fällen dem im Voraus bestimmten Chemiker zur Schiedsanalyse übergeben wird. Die Parteien heben derartige Fläschchen so lange auf, bis sie sich die von ihren beiderseitigen Chemikern gemachte Analyse ausgetauscht haben. Eine gewisse Differenz („Analysenlatitude") ist hierbei gestattet. Je nach der Substanz beträgt diese vereinbarte Latitude etwa zwischen 0,1 und 0,5%. Für manche Materialien, welche eine sehr scharfe Bestimmung gestatten, ist eine Differenz von beispielsweise 0,2% schon sehr hoch. Man ist gewohnt, Bestimmungen von Stickstoff und Phosphorsäure im k. Dünger, Titerermittlungen von Soda, Potasche u. dgl. bis auf mindestens $^1/_{10}$% genau bei Parallelanalysen ausgeführt zu sehen.

Nach Ablauf der üblichen Aufbewahrungsfrist[1]) werden die Probeflaschen wieder geöffnet, die Etiketten mittelst Aufströmen von Dampf losgelöst und die Flaschen von Neuem zu demselben Zwecke benutzt.

B. Die Analysen der Laboratoriumstitrirjungen.

Diese analytischen Prüfungen dienen — ebenso wie diejenigen der Fabriktitrirjungen — fast durchweg der Controle des Betriebes. Die Endproducte und vor Allem die Rohmaterialien werden von dem eigentlichen Chemiker untersucht. Gewisse Ausnahmen existiren indessen, so wird beispielsweise der Titer der Soda stets von einem Arbeiter — sei es nun im Laboratorium der Titrirjungen oder in einem besonderen kleinen Verschlage neben dem Verpackungsraume — ermittelt. Die ausserordentlich häufige Wiederholung der Sodatiter-Ermittelung macht es dem eigentlichen Chemiker unmöglich, sich hiermit zu befassen. Der Chemiker und mit ihm jeder intelligente Fabrikleiter muss überhaupt darauf bedacht sein, für alle analytischen Prüfungen, welche sich täglich öfters wiederholen und sich ohne chemische Kenntnisse erlernen lassen, Arbeiter abzurichten. Der Chemiker selbst nützt der Fabrik weit mehr, wenn er sich für Analysen und Untersuchungen, welche wirkliche chemische Kenntnisse voraussetzen, aufspart.

Die Hauptmasse der analytischen Prüfungen der Laboratoriumstitrirjungen dient, wie schon erwähnt, für die Controle des Betriebes. Sie

[1]) In der Regel nimmt man an, dass 3 Monate Aufbewahrung für alle Fälle genügen. Spätere Reclamationen brauchen nicht beachtet zu werden.

unterscheiden sich jedoch dadurch von den im eigentlichen Fabrikraume ausgeführten Prüfungen (S. 31), dass sie nicht zur Controle des augenblicklichen Standes der Fabrikation dienen, sondern dass sie einen 12stündigen Durchschnitt repräsentiren.

Wie diese 12stündigen Durchschnittsproben gesammelt und ins Laboratorium verbracht werden, ist in den vorhergehenden Abschnitten bereits erörtert worden. Hinzuzufügen ist hier nur noch, dass es sich sehr empfiehlt, ausser diesen Durchschnittsproben auch selbst noch welche von einem Laboratoriumsjungen in der Fabrik alle Stunde oder zwei Stunden holen und untersuchen zu lassen. Man macht sich auf diese Weise unabhängig von allen jenen Zufälligkeiten, welche die richtige Probenahme in der Fabrik vereiteln. Von diesen Zufälligkeiten erwähnen wir hier neben dem Verdorbengehen der in der Probekiste liegenden Probe durch hineingelangende Unreinigkeiten (wie z. B. durch Wasser beim Putzen von Apparaten), hauptsächlich das unpünktliche Probenehmen — sei es nun, dass Vergesslichkeit, mangelhafte Instruction oder Bequemlichkeit im Spiele ist.

Selbstverständlich werden in einer Fabrik mit guter Controle, wo alle Aufsichtsbeamten ihre Pflicht thun, derartige Unregelmässigkeiten relativ nur selten vorkommen. Immerhin aber ist es, wie gesagt, sehr empfehlenswerth, von den allerwichtigsten Betriebsproducten (natürlich nicht von allen) Durchschnittsproben auch von dem Laboratorium aus sammeln zu lassen. Dies kann je nach Bedürfniss regelmässig oder periodisch geschehen.

Die Laboratoriumstitrirjungen schreiben die von ihnen gefundenen Zahlen auf besondere Tafeln, welche allabendlich (in manchen Fabriken auch den folgenden Morgen) in das Bureau des Analytikers gebracht werden. Dieser trägt sie in seine Bücher ein. (Siehe den Abschnitt „Eintragen der Analysenresultate“.)

Was die Zahl der Laboratoriumstitrirjungen betrifft, so schwankt dieselbe natürlich ganz nach der Grösse der Fabrik und nach der Art der Fabrikation. Als Beispiel mag erwähnt sein, dass in der Solvay'schen Sodafabrik zu Wyhlen, in welcher Verf. thätig ist, vier Jungen von ca. 16 Jahren und ein älterer Arbeiter im Titrirjungenlaboratorium beschäftigt sind, wozu noch vier Titrirjungen für die Tag- und Nachtschicht in der Fabrik kommen. Viele Fabriken kommen schon mit einem oder zwei Titrirjungen aus.

Hat man mehrere Titrirjungen im Laboratorium, so theilt man die von ihnen zu erfüllenden täglichen Obliegenheiten systematisch ein. Man giebt dem dienstältesten Jungen die Oberaufsicht über seine Kameraden und zugleich die Verantwortlichkeit für sein Laboratorium. Ausserdem überträgt man ihm die schwierigeren Prüfungen. Einem anderen Jungen

(gewöhnlich den jüngsten) bestimmt man zum Holen und Zerkleinern der Proben und zum Reinhalten der Laboratoriumsräume. In dieser Weise hat jeder Junge Tag für Tag seine bestimmte Beschäftigung.

Oft kann man die intelligenteren Jungen zu ganz selbstständigen analytischen Prüfungen anlernen, wobei natürlich stets vorausgesetzt ist, dass keine speciellen chemischen Kenntnisse hierzu erfordert werden. So lässt man beispielsweise häufig die zahlreichen Gasanalysen, welche viele Fabriken nöthig haben, von solchen angelernten Jungen ausführen. In der That lässt die Gewandtheit, mit welcher ein solcher 16jähriger Bursche seinen Orsat'schen oder Bunte'schen Apparat handhabt, nichts zu wünschen übrig! In ähnlicher Weise führen in den Stassfurter Chlorkaliumfabriken kleine Jungens mit nie fehlender Sicherheit die Kaliumplatinchloridbestimmungen aus. Ebenso lernt man in Zuckerfabriken und in mit Zuckeruntersuchungen viel beschäftigten Handelslaboratorien solche Jungens zum Polarisiren u. dgl. an.

C. Die Analysen des Chemikers.

Trotz der massenhaften analytischen Prüfungen der Titrirjungen — dieselben belaufen sich in grossen chemischen Fabriken oft auf Hunderte täglich — bleibt für den Analytiker noch Arbeit genug. Seine Sache ist es vor allen Dingen, die ankommenden Rohmaterialien und die die Fabrik verlassenden fertigen Producte theils auf ihre maassgebenden Bestandtheile theils auf schädliche Verunreinigungen zu prüfen.

Diese Analysen müssen mit grösster Sorgfalt gemacht werden. Es handelt sich stets um Tausende von Kilos und eine relativ unbedeutende Analysendifferenz kann desshalb bei werthvolleren Materialien schon Hunderte von Mark ausmachen.

Nicht genug kann desshalb dem jungen Chemiker anempfohlen werden, sich auf der Hochschule die nöthige Sicherheit in quantitativen Analysen anzueignen. Er mache es sich zum obersten Grundsatze niemals auf der Hochschule eine neue quantitative Uebungsanalyse zu beginnen, bevor er mit seiner letzten vollkommen befriedigende Resultate erzielt hat. Es ist ja richtig, dass bei gutem Willen auch ein in Analysen noch wenig Geübter in der Praxis ein gewandter Analytiker werden kann, allein es ist desshalb doch der heutige Zustand, welcher die Laboratorien der Fabriken, Versuchs-Stationen und Handelslaboratorien die analystische Ausbildung der Chemiker zum grossen Theil erst übernehmen lässt, bedauerlich. Etwas weniger organische Arbeiten und dafür mehr Analysen, vor allem aber fleissiger Besuch des Laboratoriums wäre das einfache Heilmittel. Jedenfalls ist es für den jungen Chemiker nicht gerade angenehm, trotz detaillirter organischer Kenntnisse eine geringere Uebung in analytischen Prü-

fungen zu besitzen als seine Laboratoriumsjungen. Desshalb rathen wir nochmals dringend, sich schon auf der Hochschule in den gewöhnlicheren maass- und gewichtsanalystischen Bestimmungen völlig sattelfest zu machen.

Neben der Prüfung der Rohmaterialien und Endprodukte liegt es dem Analytiker aber auch ob, den Betrieb unausgesetzt zu controliren. Hierzu reichen die zahlreichsten Prüfungen der Titrirjungen an und für sich nicht aus. Denn diese Prüfungen haben ja nur den Zweck, Abnormitäten in der Fabrikation sofort aufzudecken und die „analytischen Fabrikations-Curven“ zu geben, indem sie das tägliche Fallen und Steigen der betreffenden Analysenzahlen verfolgen lassen. Sache des Chemikers bleibt es aber stets, der Ursache solcher Abnormitäten durch sofort anzustellende Untersuchungen nachzuspüren.

Ebenso sind seine Prüfungen der Rohmaterialien und fertigen Producte sehr häufig der Anstoss zu Untersuchungen von Betriebsproducten. Wenn beispielsweise ein Endproduct von einem schädlichen Bestandtheil 1% statt der gewöhnlichen $^1/_4$ oder $^1/_2$% enthält, so wird dies dem gewissenhaften Analytiker eine unabweisbare Aufforderung zur Prüfung aller etwa in Betracht kommenden Zwischen- und Rohproducte sein. Er wird ferner aufs Sorgfältigste die einzelnen Manipulationen im Betriebe prüfen, bis er im Stande ist zu sagen „die beobachtete Abnormität rührt von diesem oder jenem Material, resp. von dieser oder jener falschen Manipulation her.“

Ausserdem aber darf kein gewissenhafter Analytiker versäumen, die Arbeiten seiner Titrirjungen regelrecht zu überwachen und zu controliren. Die Kunst, eine sichere Controle auszuüben, ist schwerer zu erlernen als die in der betr. Branche vorkommenden analytischen Arbeiten. Während letztere der in eine Fabrik neu eintretende Chemiker in der Regel in einigen Wochen beherrscht, bedarf es weit längerer Uebung, bis er seine controlirende Thätigkeit richtig erfasst hat und von Grund aus versteht.

Der Vorstand des Fabriklaboratoriums ist für die analytischen Prüfungen seiner Titrirjungen, für die richtige Probenahme der zu analysirenden Materialien und für die rechtzeitige Fertigstellung der Analysen verantwortlich. Er darf sich desshalb keineswegs auf den guten Willen der Arbeiter verlassen, sondern er muss es verstehen, eine derartige Controle auszuüben, dass Niemand es wagt, ihn zu täuschen.

Zu diesem Zwecke prüft er in gewissen Zwischenräumen die Richtigkeit der von den Jungen hergestellten titrirten Lösungen, wiederholt titrimetrische Prüfungen, deren Resultate von den Jungen bereits auf die Tafel geschrieben wurden, giebt ihnen von Zeit zu Zeit Analysen, welche er bereits selbst ausführte u. s. w. Namentlich muss sich der Chemiker daran gewöhnen, diese Prüfungen ohne irgend welche Scheu, fremdes Ehrgefühl zu verletzen, vorzunehmen. Er denke nicht etwa, dass eine solche Con-

trole einem Arbeiter gegenüber, welcher vielleicht 10 Jahre Tag für Tag dieselben Titrirbestimmungen macht, unnöthig sei und von diesem als Beleidigung aufgefasst werde. Ebensowenig als ein Cassenbeamter sich durch die Cassenrevisionen verletzt fühlt, darf sich ein solcher Arbeiter in seiner Würde gekränkt fühlen. Ist er es dennoch, so macht man ihm begreiflich, dass man ihn bei dem leisesten weiteren Anlass seine Wege gehen heisst. Strenge Zucht zu halten, ist für jeden Fabrikbeamten eine gebieterische Pflicht!

Die Neigung, den Chemiker zu hintergehen, tritt weniger bei den Laboratoriumsjungen als bei den Fabriktitrirjungen hervor. Erstere treten als kaum der Schule entwachsene Knaben in den Dienst des Chemikers und wenn letzterer nur halbwegs mit Ernst und Interesse seines Erzieheramtes waltet, so wird er in der Mehrzahl der Fälle in seinen Titrirjungen eine tüchtige Hülfe bekommen. In etwa 14 Tagen ist ein solcher Junge so weit, dass man ihm Titriranalysen anvertrauen kann. Aber erst nach 2—3 Monaten kann man über seine Qualification sich ein Urtheil erlauben. Denn in vielen Gegenden (namentlich in industriearmen) kommen diese Jungens mit einem solchen Quantum von Unbehülflichkeit und ungeschliffenen Manieren in die ihnen ganz fremdartige Umgebung eines chemischen Laboratoriums, dass man sich oft wundert, wie sich aus solchen Larven in wenigen Monaten ein ganz neuer Mensch entpuppt. Die nach dieser Zeit beharrlich Faulen setze man vor die Thüre; die Gutwilligen, aber hierbei Beschränkten finden unschwer eine mehr mechanische Verwendung in der Fabrik.

Die Fabriktitrirjungen, welche meist nicht direct unter dem Vorstand des Laboratoriums, sondern unter dem Betriebsführer und unter der speciellen Aufsicht der Aufseher stehen, betrachten den Analytiker weit weniger als ihren Herrn und Gebieter und sind desshalb von diesem weit schärfer als die Laboratoriumsjungen zu controliren. Beispielsweise lässt man einen solchen Jungen, dessen Zuverlässigkeit man bezweifelt, plötzlich seine Prüfungen sistiren und wiederholt dieselben persönlich. Ueberführt man ihn hierbei eines offenbaren Betrugs oder einer groben Nachlässigkeit, so beantragt man bei seinem Vorgesetzten strenge Geldstrafe, unter Umständen sofortige Ausweisung.

Von der richtigen Probenahme der Materialien, welche von den Laboratoriumstitrirjungen zu prüfen sind, überzeugt man sich zeitweise, indem man letztere eine Reihe von Tagen Parallelproben holen lässt. Die aus diesen hergestellte Durchschnittsprobe muss annährend dieselben Zahlen geben als die in der Fabrik gesammelte Probe. Ausserdem hat man auch ein wachsames Auge darauf, dass die Fabrikproben zur festgesetzten Zeit (d. h. also alle halbe Stunde, alle Stunde u. s. w.) wirklich genommen werden. Bei einiger Uebung erkennt man eine Nachlässigkeit in dieser

Beziehung leicht. Man braucht desshalb noch lange nicht die Rolle eines Polizisten zu übernehmen, sondern ein prüfender Blick beim Vorübergehen wird meist genügen. Um die Controle zu einer noch vollständigeren zu machen, weist man den Laboratoriumsjungen, welcher Proben in der Fabrik zu holen oder ständige Analysen dort zu machen hat, an, darauf Acht zu haben, dass die Proben richtig genommen und gemacht werden.

Eine der ersten Tugenden eines Fabrikanalytikers ist Pünktlichkeit. Viele seiner Untersuchungen verlieren für den Betriebsleiter bedeutend oder ganz an Werth und Interesse, wenn sie nicht sofort ausgeführt werden. Was kann die sorgfältigste Untersuchung eines Rohmateriales nützen, wenn dieselbe nachträglich, nachdem dasselbe schon bezahlt, vollendet ist und hiermit eine Reclamation über ungenügenden Gehalt an dem maassgebenden Bestandtheil oder über zu hohen Gehalt an schädlichen Bestandtheilen werthlos ist? Was nützt dem Betriebsführer die Mittheilung, dass dieses oder jenes Betriebsproduct eine ganz abnorme Zusammensetzung zeige, wenn ein oder zwei Tage darüber hingegangen und auf diese Weise mehr oder weniger hohe Geldopfer unvermeidlich geworden sind. Was nützt endlich die Mittheilung des Analytikers, dass dieses oder jenes Endproduct einen niedrigeren Gehalt, als garantirt wurde, zeige, wenn dieses Product schon längst seinem Bestimmungsort zueilt? Man sieht ein, dass der Analytiker, welcher in solchen Fällen heute mit seiner Analyse der Fabrik einen grossen Dienst leisten kann, morgen oder übermorgen sich hiermit nur überflüssig, wenn nicht lächerlich macht.

Die dem augenblicklichen praktischen Bedürfnisse der Fabrik entspringenden Analysen können und sollen dem Chemiker den Anlass geben zu eingehenderen, mehr wissenschaftlichen Untersuchungen. Aber auch hier zersplittere man sich nicht in Einzelheiten, sondern concentrire seine Aufmerksamkeit ganz und voll auf die vorliegende praktische Frage, deren wissenschaftliche Behandlung hiermit nicht ausgeschlossen ist.

5. Das Eintragen der Analysenresultate.

Man hat oft dafür gesprochen und geschrieben, dass der Fabrikchemiker auch kaufmännische Kenntnisse haben solle. Ist dies in der That nothwendig? Wir müssen diese Frage insofern bejahen, als der technische Chemiker nicht nur gewisse kaufmännische Tugenden, wie Gewandtheit im Elementarrechnen, peinliche Ordnungsliebe, Exactheit und Sauberkeit in der Buchführung besitzen, sondern auch die nothwendigsten Kenntnisse des Wechselrechtes und der doppelten Buchführung sich in der Fabrik aneignen soll. Zum Erwerb letzterer Kenntnisse giebt sein täglicher geschäftlicher Verkehr mit dem kaufmännischen Büreau, wo er Analysen abzugeben und mancherlei Auskunft und Aufträge zu holen und

zu bringen hat, reichliche Gelegenheit. Es wird ihm auf diese Weise nicht schwer werden, sich einen allgemeinen Einblick in das Getriebe eines kaufmännischen Büreaus zu verschaffen, so dass er, wenn er später einmal Dirigent wird und den Büreauarbeiten näher zu treten hat, sich unschwer zurechtfinden kann.

Völlig ungerechtfertigt aber ist es, wenn man, wie dies vielfach geschieht, den Chemiker gewissermaassen zu einem „Commis-Chemiker" stempeln möchte und wenn man von ihm verlangt, dass er detaillirte kaufmännische Kenntnisse schon mitbringe oder sich erwerbe. Der „Commis-Chemiker" ist ebenso sinnlos wie der „Ingenieur-Chemiker", mit einem Worte wie jeder Versuch, zwei Berufsarten zugleich erlernen und ausüben zu wollen. Es widerspricht dies durchaus dem modernen Prinzip der Arbeitstheilung, welchem in jeder anständigen Fabrik in ausreichender Weise Genüge geleistet werden muss und wird; ganz abgesehen davon, dass Niemand heutzutage mehr im Stande ist, zwei in ihrem Wesen verschiedene Wissenschaften gleichzeitig zu umfassen.

Um auf unser Thema zurückzukommen, so hat der Vorstand eines Fabriklaboratoriums allerdings einen gar nicht unbeträchtlichen Theil seiner Arbeitszeit einer kaufmännischen Beschäftigung, dem Buchen der Analysenresultate zu widmen. Unter allen Umständen wird es desshalb für den Chemiker vortheilhaft sein, wenn er eine gefällige oder doch wenigstens eine saubere Handschrift neben grosser Ordnungsliebe und Gewandtheit im elementaren Rechnen (einfachen Additionen u. s. w.) besitzt.

Sehen wir uns nun das wohlgeordnete System der Aufzeichnung der Analysenresultate, wie solches in jeder guten und grösseren Fabrik herrscht, etwas näher an!

Die in der Fabrik arbeitenden Titrirjungen schreiben ihre gefundenen Zahlen auf die neben ihrem Experimentirtisch hängenden Tafeln. Hier dienen sie zur augenblicklichen Orientirung der verschiedenen Aufsichtsbeamten. Ein Eintragen dieser Zahlen in Bücher findet nicht Statt. Anders verhält es sich mit den Analysenzahlen der Laboratoriumstitrirjungen. Die Tafeln, auf welchen diese Zahlen alltäglich verzeichnet werden, werden allabendlich in das Büreau des Laboratoriumschemiker gebracht und von diesem in das Analysen-Hauptbuch (wenn wir diesen Ausdruck gebrauchen dürfen) eingetragen. Die Analysenresultate, welche die Laboratoriumsjungen mit ihren Schichtproben alltäglich erlangen, bilden den Grundstock für das Hauptbuch. Der Laboratoriumschemiker fügt nur noch eine gewisse Zahl alltäglich oder periodisch vorgenommener quantitativer Bestimmungen hinzu. (Alle übrigen von ihm ausgeführten Analysen trägt der Chemiker, falls nicht theilweise wieder besondere Bücher für diese oder jene Substanz bestehen, in sein gewöhnliches Analysenbuch ein.)

Die innere Einrichtung eines Analysen-Hauptbuches ist natürlich je

nach der Fabrikationsbranche verschieden. Als Beispiel wählen wir hier das Analysen-Hauptbuch einer chemischen Fabrik, welche Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Leblanc-Soda fabricirt. Man beginnt gewöhnlich links mit den Rohmaterialien, lässt in der Mitte die Betriebsproducte und rechts die fertigen Producte folgen.

Demgemäss kommt in unserem Falle links: Pyrit (Gehalt an Schwefel), Kiesöfen (Gehalt der Kiesabbrände an Schwefel), Salz (Gehalt an Chlornatrium und Wasser), Natronsalpeter (Gehalt am maassgebenden Bestandtheil), Sulfat (Gehalt an freier Säure und unzersetztem Kochsalz), Kalkstein (Gehalt an kohlensaurem Kalk), Magerkohle (Aschengehalt), Rohsodaschmelzöfen (Gehalt der Rohsoda an kohlensaurem Natron und Schwefelnatrium), Rohsodalauge (Gehalt an kohlensaurem Natron, Chlornatrium, Schwefelnatrium, schwefelsaurem Natron), Sodarückstand (Gehalt an löslichem Natron), Calcinirte Soda (Titer; Gehalt an Kochsalz, schwefelsaurem Natron, kohlensaurem Kalk, Eisenoxyd und Glühverlust), Caustische Soda (Gesammt-Alkalinität).

Dies wäre etwa in Kürze das Schema für das Analysen-Hauptbuch einer Leblanc-Sodafabrik. Wie man bemerkt haben wird, sind hierbei Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure nicht berücksichtigt, da die Prüfungen derselben sich auf Ermittelung der Grade Beaumé und auf einige qualitativen Reactionen beschränken. Ebenso ist bei Pyrit nur der Gehalt an Schwefel (nicht aber auch der Gehalt an Kupfer, Arsen und Wasser) berücksichtigt, da eben derartige Hauptbücher, wenn sie nicht die Uebersichtlichkeit verlieren sollen, nur die wichtigeren und sehr häufig vorkommenden analytischen Prüfungen berücksichtigen dürfen.

Nehmen wir nun für unseren Fall je vier Kiesöfen, Sulfatöfen und Rohsodaschmelzöfen an, so erhalten wir für unser Hauptbuch folgendes Schema (siehe S. 42, 43).

Bei unserem Schema wurde für jeden Tag nur eine Horizontalreihe bestimmt. Dies ist insofern nicht genau, als von Producten, wie das Sulfat und Rohsoda, eine Tag- und eine Nachtprobe regelmässig untersucht wird. Es haben desshalb auch die Fabriken mit continuirlichem Betrieb für jeden Tag zwei Spalten im Analysen-Hauptbuch vorgesehen.

In vielen grossen Fabriken hat der Laboratoriumschemiker neben diesem Analysen-Hauptbuch noch ein Fabrikations-Hauptbuch[1]) zu führen. In letzterem sind die pro Tag (resp. pro Schicht) angewendeten Gewichtsmengen Rohmaterialien und erhaltenen Zwischen-, Neben- und

[1]) Es werden alsdann jeden Morgen die „Fabrikationstafeln," auf welchen die pro Schicht verarbeiteten und fabricirten Mengen der verschiedenen Materialien vermerkt sind, aus der Fabrik ins Laboratorium gebracht und dort von dem Chemiker in das Fabrikationsbuch eingetragen.

Januar

Datum	Pyrite	Kiesöfen				Salz		Salpeter	Sulfat								Kalkstein	Magerkohle	Rohsodaschmelzöfen							
									A		B		C		D				A		B		C		D	
		A	B	C	D	Cl Na	Wasser		SO_3	Cl Na	SO_3	Cl Na	SO_3	Cl Na	SO_3	Cl Na			Na_2CO_3	Na_2S	Na_2CO_3	Na_2S	Na_2CO_3	Na_2S	Na_2CO_3	Na_2S
1																										
2																										
3																										
4																										
5																										
6																										

Endproducte u. dgl. m. verzeichnet. In anderen Fabriken wieder hat nicht der Laboratoriumschemiker, sondern der Magazinier, resp. der betr. Betriebsführer dieses Fabrikationsbuch zu führen.

Nächst diesen beiden Büchern ist das wichtigste das gewöhnliche Analysenbuch, in welches der Analytiker die Hauptmasse der von ihm ausgeführten Analysen einträgt und zwar ohne welchen schematischen Zwang, lediglich nach dem Datum geordnet.

Ausserdem aber hat der Laboratoriumschemiker einer grossen chemischen Fabrik noch eine ganze Reihe anderer Bücher zu führen. Da sind zunächst zu erwähnen jene Bücher, welche für Einzeichnung häufig gemachter Analysen einer bestimmten Substanz dienen. So hält man sich zweckmässig ein besonderes kleines Analysenbuch, in welchem Aschen- (und Wassergehalt) der Steinkohlen (und Koks) allwöchentlich oder alle 14 Tage eingetragen werden. Ebenso hält man sich in Sodafabriken ein eigenes Buch für die Analysen der Krystallsoda und der Mutterwasser der Krystalle. Die Einzeichnungen in dieses Büchelchen erfolgen etwa jede Woche. Ferner hält man sich in Fabriken, wo die Untersuchung der Rauchgase etc. eine grosse Rolle spielt (und dies muss eigentlich in jeder grösseren Fabrik der Fall sein), ein eigenes Buch, um die Gasanalysen (Gehalt an Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd) (oft täglich) zu notiren.

Auch für alle Substanzen, von welchen Verkaufsproben einige Zeit (1—3 Monat) aufgehoben werden, werden besondere Bücher gehalten, in welchen die nöthigen Details (Adressat, Zahl der verkauften Fässer oder Säcke, Gehalt etc.) eingeschrieben werden. Dieselben Details kommen auf die auf diesen Probeflaschen aufgeklebten Etiketten zu stehen. Es sind dies die sogen. „Titerbücher“ (für Soda, Krystallsoda, k. Dünger u. s. w.).

1883.

Rohsodalauge				Soda-rückstand	Calcinirte Soda						Caustische Soda (Titer)	Besondere Bemerkungen
Na_2CO_3	Na Cl	Na_2S	Na_2SO_4		Titre	Cl Na	Na_2SO_4	$CaCO_3$	Fe_2O_3	Verlust		

6. Der Rapport.

Der Dirigent einer grossen Fabrik hat selbstverständlich nicht Zeit genug, um täglich überall zu sein und Alles genau zu verfolgen. Desshalb existirt die Einrichtung des Rapportes, welchen die einzelnen Betriebsführer, Ingenieure, der Vorsteher des Laboratoriums, der Bautechniker und Werkmeister Tag für Tag (in der Regel Vormittags zwischen 9 und 10 Uhr) dem Director in dessen Büreau abstatten. Ebenso zahlreich sind übrigens die Fabriken, welche die Einrichtung dieses offiziellen Rapportes nicht kennen, sondern statt dessen die gelegentlichen (aber ebenfalls täglichen) Rapporte haben.

Der Dirigent wird in der Regel wenigstens einmal täglich das Laboratorium besuchen, um die im Analysen-Hauptbuch eingetragenen Analysen zu sehen. (Beim offiziellen Rapport wird dieses Hauptbuch vorgelegt.) Bei dieser Gelegenheit wird er von dem Analytiker eine Art Rapport ebenfalls sich geben lassen können. Der Analytiker sei hierbei darauf bedacht, möglichst wenig Worte zu machen und sich vorher schon zu überlegen, was etwa für den Dirigenten Interesse haben könne. Er trage mit klaren Worten seinen kurzen Rapport vor und bedenke stets, dass derjenige, dem er ihn vorträgt, nicht viel Zeit für ihn übrig haben kann.

Dass sich ausser dem Director auch die Betriebsführer, Ingenieure u. s. w. im Laboratorium nach Fertigstellung der täglichen Analysen einfinden, um die Resultate zu lesen und besprechen, versteht sich bei der grossen Rolle, welche die analytische Controle in chemischen Fabriken spielt, von selbst. Es versammelt sich auf diese Weise nach und nach sehr oft der ganze „Generalstab“ der Fabrik im Bureau des Analytikers, um in lebhafter Weise die Analysenresultate des vergangenen Tages zu besprechen.

7. Berechnung, Zusammenstellung und Begutachtung der Analysen.

Der Analytiker einer grossen Fabrik muss Gewandtheit im gewöhnlichen Rechnen besitzen, widrigenfalls er viele Zeit unnütz vergeuden wird. Man denke nur an die zahlreichen Additionen, welche bei Ermittelung der Monatsmittel (siehe später) zu machen sind. Es sind da für zahlreiche Abtheilungen 60, resp. 62 einzelne Posten (bei der Annahme eines continuirlichen Betriebes von 30, resp. 31 Tagen) zu addiren und wehe demjenigen, welcher in solchen Additionen nicht sattelfest ist. Er wird mit seinen Monatsmitteln 4 und 6 Stunden zubringen, wenn ein Anderer schon in 2 Stunden fertig ist. Auch die Inventaraufnahmen (siehe folgenden Abschnitt) erfordern einen gewandten Rechner. Ausserdem aber müssen täglich eine Reihe Analysen berechnet werden, wobei auch nicht viel Zeit verloren gehen darf. Das Beste ist es, bei lange fortgesetzten Additionen, wie sie die Monatsmittel und Inventaraufnahmen mit sich bringen, nicht etwa jede Abtheilungen zweimal zu addiren, sondern nur einmal, aber dieses eine Mal langsam und völlig gewissenhaft. Wiederholt man zur Controle jede Addition, so verliert man bald die Geduld und man addirt schon das erste Mal sehr rasch, weil man sich immer mit der Controle tröstet. Die Folge davon ist, dass beide Additionen oft nicht stimmen und im Aerger zu einer dritten oder gar vierten geschritten werden muss.

Bei Multiplicationen dient als willkommene und sehr rasch auszuführende Controle die sogen. „Neun-Probe“. Statt einer langathmigen Beschreibung geben wir hier ein Beispiel, wie die Probe gemacht wird.

Gefunden: $84 \times 67 = 5628$.

Geprüft: I. $8 + 4 = 12$; $12 - 9 = 3$
$6 + 7 = 13$; $13 - 9 = 4$
$3 \times 4 = 12$; $12 - 9 = 3$

II. $5 + 6 + 2 + 8 = 21$; $21 - (2 \times 9) = 3$

Es war richtig gerechnet, denn in beiden Fällen bleibt der gleiche Rest (von 3).

Man addirt also von jeder der mit einander zu multiplicirenden Zahlen die einzelnen Ziffern und zieht von der Summe 9, resp. das höchstmögliche Vielfache von 9 ab. Die erhaltenen Reste werden mit einander multiplicirt. (In unserem Beispiele sind diese Reste 3 und 4, sie geben also 12; und $12 - 9$ giebt 3.) Auf der anderen Seite addirt man die einzelnen Ziffern des Multiplicationsproductes in gleicher Weise zusammen und zieht hiervon ebenfalls 9 oder sein Vielfaches ab (in unserem Falle sind diese beide Zahlen 21 und $21 - 2 \times 9 = 3$). Die jetzt erhaltene Zahl

(3) muss gleich der sub. I erhaltenen Zahl sein. So complicirt sich dies vielleicht zum ersten Mal liest, so ausserordentlich rasch macht man diese Probe bei einiger Uebung und erspart sich hierdurch manche langen Wiederholungen von Multiplicationen.

Bei der Umrechnung der gefundenen Substanz auf die gesuchte bediene man sich der Factoren (siehe Anhang), da dieselben ausserordentlich Zeit sparen. Das Aufschlagen der gesuchten Substanzmenge in nach Art der Logarithmentafeln eingerichteten Büchern[1]) ist weit umständlicher, ganz abgesehen davon, dass solche Bücher unmöglich für Umrechnung aller Substanzen eingerichtet werden können.

Die Zusammenstellung der Analysenresultate auf Grund der gemachten Einzelbestimmungen macht dem jüngeren Analytiker Anfangs noch einige Schwierigkeiten. Er übe sich, um Gewandtheit auf diesem Gebiete zu erlangen, in der Zusammenstellung der Analysenresultate einer Wasseranalyse u. dgl. m.

Beifolgend zeigen wir an einem praktischen Beispiel, wie diese Zusammenstellungen gemacht werden.

Eine Substanz A, welche bei der qualitativen Prüfung kieselsaures Natron, kohlensaures Natron, Natronhydrat, in Wasser Unlösliches und Wasser ergeben hatte, lieferte folgende Resultate bei den Einzelbestimmungen:

1. Wasser = 49,01 %
2. Unlösliches = 1,55 „
3. Aetznatron = 3,20 „
4. Kieselsäure = 24,00 „
5. Gesammtalkalinität = 36,20 „ (berechnet als $Na_2 CO_3$)

Man hat demnach in der Substanz:

Wasser	= 49,01 %
Trockensubstanz	= 50,99 „
	100,00 %

Von dieser Trockensubstanz hat man bestimmt:

Unlösliches	= 1,55 %
Aetznatron	= 3,20 „
Kieselsäure	= 24,00 „
	28,75 %

Demnach sind von der Trockensubstanz nicht bestimmt:

	50,99 %
	28,75 „
	22,24 %

[1]) Ein derartiges Buch ist von B. Kohlmann und D. F. Frerichs im vorigen Jahre herausgegeben worden.

Diese 22,24% entsprechen dem vorhandenen kohlensauren Natron + dem Na_2O, welches mit der Kieselsäure zu kieselsaurem Natron verbunden ist. Bezeichnen wir das kohlensaure Natron mit x, das Na_2O mit y, so hat man

$$x + y = 22{,}24.$$

Um nun die zweite Gleichung zu finden, berechnet man wie viel kohlensaurem Natron die vorhandenen 3,20% NaOH entsprechen. Man erhält 4,24%.

Demnach hat man:

Gesammt-Alkalinität = 36,20%
Kohlensaures Natron, entsprechend dem vorhandenen Aetznatron = 4,24
Wirklich vorhandenes kohlensaures Natron + das mit der Kieselsäure verbundene Na_2O (berechnet als Na_2Co_3) = 31,96%

Demnach hat man als zweite Gleichung

$$x + 1{,}71\,y\ ^{1}) = 31{,}96$$

Man hat also:

$$\text{I.}\quad x + y = 22{,}24$$
$$\text{II.}\quad x + 1{,}71\,y = 31{,}96$$
$$\text{II—I.}\quad 0{,}71\,y = 9{,}72$$
$$y = 13{,}69\%$$
$$x = 22{,}24 - 13{,}69 = 8{,}55\%$$

Folglich sind 13,69 + 24,00 = 37,69% kieselsaures Natron vorhanden. Demnach hat die untersuchte Substanz folgende Zusammensetzung:

Unlösliches in Wasser	1,55%
Aetznatron	3,20 „
Kohlensaures Natron	8,55 „
Kieselsaures Natron	37,69 „
Wasser	49,01 „
	100,00

Es ist leider häufig der Fall, dass der junge in die Praxis eintretende Chemiker ein sehr geringes Maass von Uebung in solchen Berechnungen hat. Häufig entgeht ihm, dass irgend ein Bestandtheil sich schon durch einfache Gleichungen (wie in obigem Falle das kohlensaure Natron) mit Hülfe der übrigen Analysenresultate berechnen lässt.

Die Analysenresultate hat der Fabrikchemiker häufig (abgesehen von der besonderen Eintragung in die speciellen Analysenbücher) in Form kleiner Bulletins dem Dirigenten oder dem kaufmännischen Büreau zu überreichen.

---

[1]) Da y gleich ist dem Na_2O, so ist $\frac{106}{62}\,y = 1{,}71\,y$ dem Na_2O, berechnet als Na_2CO_3.

Der Chemiker benutzt hierbei entweder gedruckte oder mittelst Hectographen hergestellte Formulare. Nachfolgend geben wir den ungefähren Inhalt eines solchen Analysenbulletins.

Chemisches Laboratorium

der

..... **Fabrik.**

Untersuchte Substanz .....

Herkunft .....

Datum des Empfangs .....

Die Substanz enthält:

...., den ..... Januar 1883.

Der Chemiker:

.....

Bei Abfassung der Analysenresultate vermeide man jeden gelehrten Anstrich. Man bedenke, dass die Analysen nicht nur von Chemikern, sondern auch von Ingenieuren, Kaufleuten u. s. w. gelesen und gut verstanden werden sollen. Diesen wohlmeinenden Rath darf übrigens der Handelschemiker ebenso gut beherzigen als der Fabrikschemiker. Wenn ersterem von einem Bauer oder Bürgersmann eine Wasseranalyse übertragen wird, so will der Auftraggeber nicht wissen, ob die Salpetersäure nach Tiemann und die salpetrige Säure nach Feldhausen bestimmt ist[1]).

[1]) In besonderen Fällen (wenn beispielsweise eine Gegenanalyse eines anderen

Derartige Angaben machen ihn nur confus und misstrauisch. Was der Auftraggeber wissen will, ist hauptsächlich die klare Antwort auf die Frage, ob das Wasser trinkbar, resp. verwendbar für diesen oder jenen Zweck ist.

Auch der Fabrikant, welcher seinem Chemiker Substanzen zu untersuchen giebt, interessirt sich in vielen Fällen weniger um die Analysenresultate, als um die aus letzteren gezogenen Schlüsse, zu welchen häufig sein eigenes chemisches Wissen nicht ausreicht. Wenn er beispielsweise seinem Chemiker das Fabrikat eines Concurrenten zur Analyse giebt, so interessirt ihn oft am meisten die Frage, auf welche Weise, mit welchen Materialien dieses Product voraussichtlich gewonnen wird, welches die wahrscheinlichen Gewichtsmengen der angewendeten Rohmaterialien sind oder in welcher Hinsicht sich die Darstellungsweise (z. B. in Bezug auf angewendete Glühtemperatur u. dgl.) von der eigenen unterscheidet.

Kurz es genügt oft nicht, lediglich die Analysenresultate anzugeben, sondern es muss sich hierzu noch ein auf diesen Resultaten fussendes Gutachten hinzugesellen. Auch bei Abfassung dieses Gutachtens vermeide man jeden Wortschwall und bemühe sich in wenigen Worten und Zeilen seine Ansicht niederzulegen. Denn „wer Viel sagt, sagt Nichts".

8. Die Wochen- und Monatsmittel.

Haben die im Analysen-Hauptbuch eingetragenen Zahlen schon an und für sich einen besonderen Werth, weil sie die Durchschnittszahlen von je 12 Stunden, die Durchschnittsproben von etwa 6—12 (oft auch noch mehr) Einzelproben repräsentiren, so erhöht man ganz allgemein ihren Werth bedeutend noch dadurch, dass man sie selbst wieder nach einer bestimmten Frist zusammenaddirt und hierdurch noch weit bessere Durchschnittszahlen erhält. Gewöhnlich geschieht diese Addition nach Ablauf eines Monates und nennt man diese Operation „die Berechnung der Monatsmittel".

Angenommen es sei eine Fabrik mit continuirlichem Betriebe, der betreffende Monat habe 30 Arbeitstage gehabt und die täglich in das Hauptbuch eingetragenen Zahlen seien durchschnittlich das Mittel von 10 Einzelproben, so werden die Monatsmittel die Durchschnittszahlen von $30 \times 2 \times 10 = 600$ Einzelproben sein. Man begreift, dass der Fabrikant an der Hand dieser Monatsmittel ein sehr gutes und zuverlässiges Bild des chemischen Ganges der Fabrikation erhält. Diese Zahlen sagen ihm

---

Chemikers zu gewärtigen ist, kann es allerdings nothwendig sein, derartige Notizen (die aber dann nur für den Chemiker der anderen Partei berechnet sind) hinzuzufügen.

aufs Deutlichste, ob der maassgebende Gehalt der verschiedenen Rohmaterialien, Zwischen- und Endproducte sich vortheilhaft oder unvortheilhaft verändert hat, ob die schädlichen Beimengungen sich vermehrt oder vermindert haben im Vergleich zu anderen Monaten.

In Belgien und Frankreich, Ländern, welche in exacter kaufmännischer Führung grosser Geschäfte Vorzügliches leisten, werden diese Mittel schon alle 14 Tage gemacht. („Moyennes des quinzaines"; „faire la quinzaine.")

Wie schon im vorhergehenden Abschnitte betont wurde, erfordert die Berechnung dieser Mittel gewandtes elementares Rechnen, im anderen Falle jedenfalls grosse Zeitverluste.

Erwähnt sei hier noch, dass man zuweilen von einzelnen Substanzen neben den berechneten Monats- oder Wochenmitteln auch wirkliche Mittel sich herstellt, indem man 8, 14 Tage und länger täglich von der Probe, welche von den Laboratoriumsjungen untersucht wird, etwas in eine grössere Flasche oder Kiste schüttet und den so erhaltenen Wochendurchschnitt analysirt. In dieser Weise stellt man sich z. B. in Leblanc'schen Sodafabriken einen Sulfatwochendurchschnitt und einen Sodaschlammmonatsdurchschnitt her.

Die Wichtigkeit der berechneten Monatsmittel oder „Quinzainemittel" erhellt auch schon aus dem Umstande, dass sie nicht selten die Grundlage bilden, nach welchen die Fabrik die Lieferanten der Rohmaterialien bezahlt. Beispielsweise werden oft die Actionäre von Zuckerfabriken, welche selbstgebaute Rüben der Fabrik liefern, auf Grund der Monats- oder Quinzainemittel der Zuckerprocente ihrer Rüben bezahlt.

9. Inventaraufnahme und Aehnliches.

Das Wesen und der Zweck einer Inventaraufnahme darf als allgemein bekannt vorausgesetzt werden. Gewöhnlich findet dieselbe in chemischen Fabriken im Frühjahr (April und Mai), zuweilen auch im Sommer Statt.

Der chemische Vorstand des Laboratoriums hat seinerseits das Inventar desselben zu machen. Um unnöthige Mühe sich zu sparen, thut er gut daran, sich ein Duplicat der jeweiligen Inventaraufnahme des Laboratoriums für das nächste Jahr aufzuheben und sich gleichzeitig eine Liste der während des Jahres neu angeschafften Sachen zu halten. Unter Berücksichtigung der Abnutzung und des stattgehabten Verlustes an Glassachen u. s. w. kann man in verhältnissmässig kurzer Zeit das neue Inventar aufstellen.

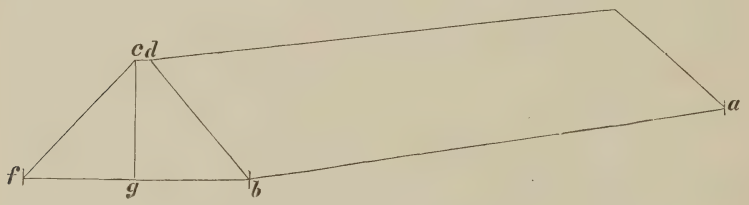
Man vermeide bei den Angaben allzugrosse pedantische Genauigkeit. Ob beispielsweise rund 2000 oder statt dessen genau einzeln abgezählt 1907 Probefläschchen angegeben werden, ist einerlei. Ebenso ist es nicht üblich, unbedeutende Dinge, wie Federhalter, Dintenfass, Schreibpapier

mit ihrem Werthe anzugeben, man führt dieselben vielmehr nur an ohne Preisangabe. Dagegen sei man gewissenhaft in den Hauptsachen. Man vergewissere sich also, dass die für die Waagen, Apparate, Schränke etc. genannten Werthe in der That der Wahrheit möglichst entsprechen.

Auch zu der in der Fabrik selbst stattfindenden Inventaraufnahme wird der Analytiker häufig hinzugezogen. Das Princip dieser Aufnahme besteht darin, dass an einem festgesetzten Tage (gewöhnlich Morgens 6 Uhr nach Beendigung der Nachtschicht) einige Beamte möglichst rasch (um den Betrieb nicht zu lange zu hindern) die in der Fabrik an den verschiedensten Stellen lagernden Materialien nach ihrem Gewichte abtaxiren; mittelst Messlatten und Meterstäbe ausmessen, wie hoch die verschiedenen Apparate mit einer Flüssigkeit oder einer festen Substanz gefüllt sind u. s. w.

Beispielsweise zählt man in einer Leblanc'schen Sodafabrik die neben den Rohsodaschmelzöfen lagernden grossen Rohsodablöcke und erhält, indem man ein rundes Gewicht für einen Block annimmt, das ungefähre Gewicht der zu dieser Stunde vorhandenen Rohsoda.

Fig. 8.



In ähnlicher Weise taxirt man die auf dem Fabrikhofe lagernden Kohlen. Man misst mittelst einer grossen Messlatte die Länge des Kohlenhaufens (= ab). Alsdann misst man an der Stirnseite oben und unten die Breite (= cd und bf) und die Höhe (= cg). Man hat alsdann — natürlich in roher Weise — den Rauminhalt, indem man ab multiplicirt mit $\frac{cd + fb}{2} \times cg$. Aus dem gefundenen Rauminhalt berechnet man annähernd das Gewicht, indem man sich auf die Erfahrung stützt, dass 1 Cubikmeter dieser und jener Kohlensorte ungefähr so und so viele Kilogramm wiegt.

Von sämmtlichen im Betriebe gebrauchten Gefässen kennt man genau die Inhalte, so dass man unter Berücksichtigung der Höhe des leeren Raumes, welche man mit der Messlatte oder dem Maassstabe gemessen hat, leicht den leeren Raum und hieraus durch Subtraction den Inhalt des von dem Material erfüllten Raumes kennen lernt. Häufig hat man auch Tabellen zur Abkürzung dieser Rechnung angefertigt ist. Durch Multiplication des Volumens des Materiales mit dessen specifischem Gewicht erhält man das absolute Gewicht.

Auch hier bei diesen Inventaraufnahmen ist durchaus Gewandtheit im elementaren Rechnen nothwendig, wenn nicht die zahlreichen Inhaltsberechnungen der verschiedenen Apparate etc. viele Tage Zeit beanspruchen sollen.

Derartige Berechnungen von Inhalten und Gewichten beschäftigen übrigens den Fabrikchemiker nicht allein zur Zeit der Inventaraufnahme. Häufig controlirt man den Verbrauch besonders werthvoller Rohmaterialien, indem man alle 2 oder 4 Wochen berechnet, wie viele Tausend Kilo dieser Substanz in den Reservoiren oder Lagerräumen sich befinden, um hieraus unter Berücksichtigung des während dieser Zeit neu angekommenen Quantums und des alten Bestandes den Verbrauch für die Fabrikation zu ermitteln.

Viele Fabriken verbinden mit der Ermittelung der Monatsmittel einen gewissen Abschluss, gleichsam eine Inventaraufnahme en miniature. Es handelt sich bei diesen monatlichen Aufnahmen lediglich darum, den Verbrauch und die Production der wichtigsten Materialien unausgesetzt im Auge zu behalten.

10. Die innere Einrichtung der Fabriklaboratorien.

Man begegnet auch heute wohl noch in den Kreisen solcher chemischer Fachgenossen, welche sich einseitig auf theoretische Forschungen geworfen, ohne Interesse und Verständniss für die chemische Industrie zu haben, der Auffassung, dass ein Fabriklaboratorium irgend ein finsterer, verwahrloster kleiner Raum sei, in welchem die nothdürftigsten Vorrichtungen und Apparate zur Ausführung der täglichen Prüfungen vorhanden seien. Boden und Tische denkt man sich mit dichtem Staub, die Wände mit einem weitverzweigten Netz von Spinnweben bedeckt.

Wenn wir auch diese Schilderung in humoristischer Weise übertrieben haben, so steht doch so viel fest, dass solche eingefleischte theoretischen Chemiker — seien es nun Professoren, jüngere Docenten oder die in die Praxis eintretenden Chemiker — sich oft nicht genug wundern können über die reiche Ausstattung, den freundlichen Eindruck und die Sauberkeit der Fabriklaboratorien.

Früher, vor reichlich 20 Jahren, als die eigentliche analytische Controle in den Fabriken eingeführt wurde, stand es allerdings um die innere Ausstattung der Fabriklaboratorien noch nicht so glänzend. Heute aber hat sich dies gänzlich geändert und kann man mit vollem Rechte sagen, dass ein schlecht eingerichtetes Fabriklaboratorium auf eine schlecht geleitete Fabrik schliessen lässt.

Kein Dirigent einer chemischen Fabrik, welcher den an ihn zu stellenden Anforderungen genügt, wird die hohe Bedeutung der guten

UNIVERSITY OF ILLINOIS
URBANA

Einrichtung des Laboratoriums verkennen. Sache des Vorstandes des chem. Laboratoriums ist es aber stets, den Dirigenten der Fabrik von der Nothwendigkeit dieser oder jener kostspieligeren Anschaffungen zu überzeugen. Denn der Chemiker kann unmöglich verlangen, dass sein Director nichts anderes zu thun habe, als sich unausgesetzt mit den Bedürfnissen des Laboratoriums zu beschäftigen.

Die Fabriklaboratorien haben für sich einen Vorzug, der unter anderen Verhältnissen ein Fehler wäre, wir meinen die Einseitigkeit, mit welcher ihre ganze Einrichtung nur auf die specielle Branche zugespitzt ist. Wir treffen alle Apparate und Utensilien, deren das Laboratorium einer Sodafabrik, eines Farb- oder Hüttenwerkes u. s. w. bedarf, stets in tadellosester Form und vollzählig an. Es ist den Fabriklaboratorien, weil sie nur an ihre Branche zu denken brauchen, auch viel leichter gemacht, sich mit relativ geringen Kosten einzurichten und zu unterhalten.

Die innere Einrichtung der Fabriklaboratorien, soweit sie die bekannten Glas- und Porzellansachen u. s. w. betrifft, unterscheidet sich nicht von den anderen Laboratorien. Dagegen müssen in ersteren, entsprechend der grossen Bedeutung, welche die Maassanalyse in Fabriken hat, naturgemäss alle hierzu nöthigen Utensilien in reichhaltigster Weise vorhanden sein. Nimmt man beispielsweise an, dass in der Fabrik 2, im Laboratorium 4 Titrirjungen beschäftigt sind, so werden dieselben mindestens $6 \times 2 = 12$ Büretten im ständigen Gebrauch haben. Rechnet man für den Chemiker 6 Büretten, so gelangt man zu der Zahl von 18 Büretten, welche natürlich für grosse Fabriken berechnet ist, aber in solchen meist noch beträchtlich überschritten wird. Ebenso zahlreich sind im Verhältniss die nöthigen Pipetten von 10, 20, 25 ccm, die Messkolben von 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 ccm u. dgl. Die nöthigen titrirten Lösungen (in erster Linie Schwefelsäure) werden dem grossen Verbrauche im Laboratorium und in der Fabrik entsprechend in grossen Mengen (von ca. 50—150 l auf einmal) dargestellt.

Zum Erhitzen und Glühen der täglichen Schichtproben kann man natürlich nicht das theure Platin verwenden. Man hat statt dessen einfache, aber sauber gehaltene eiserne Schälchen und Schalen (wie sie ähnlich für die kleinen Sandbäder dienen), in welchen man diese Operationen vornimmt. Man erhitzt in ihnen die betr. Substanz entweder über der gewöhnlichen Bunsen'schen Lampe oder wo es nöthig ist über dem Gebläse.

Von den Sachen, welche für jedes Laboratorium eines Fabrikchemikers — sei es nun eine Branche, welche es wolle — nöthig sind, heben wir folgende hervor. Mindestens zwei, besser aber drei Platintiegel. Man denke beispielsweise daran, dass an einem bestimmten Tage die gewohnten Proben von Steinkohlen und Koks, resp. von Steinkohlen und Steinkohlen-

asche (letztere auf unverbrannte Kohle geprüft!) gemacht werden sollen, so sind hierzu zwei Platintiegel nöthig. Man hätte dann also während einiger Stunden mit anderen Analysen zu warten, bis die Veraschungen fertig sind. Ohnehin aber kommt man bei den zahlreichen Einzelbestimmungen, welche in Fabriklaboratorien gemacht werden, sehr häufig in die Lage, drei Platintiegel gleichzeitig zum Glühen von Niederschlägen benutzen zu können.

Ebenso unentbehrlich ist eine Platinschale[1]). Der Einwand, dass man dieselbe nur selten wirklich nöthig habe, ist absolut unhaltbar. Denn der Chemiker eines Laboratoriums muss sich eben auf alle Eventualitäten gefasst halten und darf nicht aus Sparsamkeitsrücksichten nöthige Analysen, auch wenn sie noch so selten vorkommen sollten, versäumen oder mittelst mangelhafter Nothbehelfe halbrichtig ausführen. Namentlich vor letzterer Klippe scheue er sich. Er gebe nie seinen Namen für eine Analyse, welche er mit mangelhaften Mitteln auszuführen hatte. Er erkläre vielmehr von vornherein fest und entschieden, dass zur Ausführung der betr. Untersuchung das unumgänglich nothwendige Material nicht vorhanden sei.

Dass die Wagen (siehe S. 12), vor Allem aber die feine chemische Wage von tadelloser Construction sein müssen, versteht sich von selbst. In grossen chem. Fabriken wird dieser Bedingung auch stets genügt sein. In kleineren Fabriken dagegen, welche oft einen Analytiker nur der äusseren Reclame halber halten oder um den festgefahrenen Wagen womöglich mit chemischen Verbesserungen und Erfindungen wieder flott zu machen, wird der Chemiker nicht selten in die Lage kommen, sich über mangelhafte Qualität seiner unentbehrlichsten Hülfsmittel beklagen zu müssen. (Man beachte desshalb ja die im nächsten Abschnitte gegebenen Rathschläge hinsichtlich Wahl der Fabriken.)

In keiner grossen chemischen Fabrik wird man die zu Gasanalysen nöthigen Apparate und Utensilien, seien dies nun Bunte'sche Gasbüretten oder der Orsat'sche Apparat, vermissen. Am besten hält man sich stets 3—4 Bunte'schen Büretten (da oft an drei Stellen der Fabrik zugleich Gasuntersuchungen gemacht werden können) und einen Orsat'schen Apparat, welch letzterer namentlich bei Untersuchung der Rauchgase von Dampfkesseln und der Gase von Schmelzöfen (Rohsodaschmelzöfen, Cupolöfen u. dgl.) sehr gut zu gebrauchen ist. (Das Nähere über beide Apparate siehe bei „Technischen Apparaten".)

Auch ein gut ziehender Abzug muss in jedem guten Fabriklaboratorium vorhanden sein. Eventuell lasse sich der Chemiker einen solchen

---

[1]) Eine solche von etwa 100 ccm Inhalt und 35 g Gewicht genügt in der Regel.

sofort herrichten, da er sonst beständig in einer qualmenden, schädlichen Atmosphäre zu leben gezwungen ist. Aus gleichen Gründen halte er auf gute Ventilation, wie sie sich auch ohne künstliche Vorrichtungen einigermaassen wenigstens herstellen lässt.

Ein gutes Fabriklaboratorium wird ausser dem Laboratorium des Chemikers noch ein kleines anstossendes Büreau haben, in welchem ausser der feinen chemischen Waage ein Schreibtisch, Glasschrank u. dgl. sich befinden.

Was den Kostenpunkt betrifft, so glaube ich auf Grund vielfältiger Erfahrungen versichern zu können, dass ein Fabrikslaboratorium comme il faut immerhin 3000 Mark einmalige Anschaffungskosten für die nothwendigen Apparate, Reagentien, Glassachen, Tische, Schränke u. dgl. verursacht und dass die Unterhaltungskosten nicht unter 1000 Mark pro Jahr betragen. Detaillirtere Angaben hier zu machen, ist natürlich ganz unmöglich, da dies ausserordentlich in den verschiedenen Fabriken variiren kann. Wohl zu beachten ist aber, dass die Unterhaltungskosten mit Zunahme der nöthigen Titrirjungen beträchtlich steigen. Ein Laboratorium, in welchem ein einzelner Chemiker wissenschaftliche Untersuchungen macht, wird oft ungleich weniger gebrauchen als ein Fabriklaboratorium, welches einige Titrirjungen mit Material zu versorgen hat.

Man denke nun, dass beispielsweise in vielen chemischen Fabriken ca. 1000 titrimetrische Einzelbestimmungen während 24 Stunden gemacht werden und denke an die grossen hiezu nöthigen Mengen von Lackmustinctur, Lackmuspapier, titrirter Schwefelsäure u. s. w. Auch der „Abnützungscoefficient" der Glas- und Porzellansachen ist unter solchen Verhältnissen ein beträchtlicher. Um so mehr also ist es Pflicht des Chemikers, überall weise Sparsamkeit obwalten zu lassen. Dieselbe hat sich von jeder unnützen Ausgabe ebenso fern zu halten als von übertriebener, das Geschäft schädigender Einschränkung. Man sehe beispielsweise strenge darauf, dass das chemische Handwerkszeug der Titrirjungen in tadellosem, d. h. in völlig brauchbaren, wenn auch vielleicht nicht mehr äusserlich ganz ansprechendem Zustande ist.

Durch zweckentsprechende Auswahl der Bezugsquellen kann der Chemiker seiner Fabrik sehr viel sparen. Er begnüge sich nicht, bei der ersten besten Fabrik, welche einen Preiscourant schickt, zu bestellen, sondern er verschaffe sich eine grössere Anzahl solcher Preisverzeichnisse und wähle das Beste und Preiswürdigste aus. Beispielsweise bezieht man viele Glassachen weit billiger direct von den Glashütten als von den Lagern chemischer Apparate. Büretten, für welche man hier 38 M. pro 10 Stück bezahlen muss, kann man dort zu 18 M. pro 10 Stück haben, Aehnliche Preisdifferenzen zeigen sich bei vielen anderen Glassachen u. dgl.

Nicht immer aber ist das Billigere zugleich auch gut. Beispielsweise

sind die von Glashütten bezogenen Thermometer, Porzellantiegel u. dgl. oft ausserordentlich geringwerthig. Es kann desshalb die richtige Auswahl der Bezugsquellen lediglich auf Grund längerer und zuweilen unangenehmer Erfahrungen gewonnen werden.

Oft wird auch der Vorzug der grösseren Billigkeit mehr als aufgehoben durch die entsetzliche Langsamkeit, mit welcher Aufträge ausgeführt werden. In dieser Hinsicht excelliren namentlich die Glashütten, welche in der Regel keine stramme Geschäftserledigung zu kennen scheinen. Man thut desshalb gut, Aufträge für Glashütten 4—6 Wochen vor dem Bedarf der Sachen zu geben. Prompte Bedienung macht stets einen angenehmen Eindruck und desshalb wird man unter sonst annähernd gleichen Bedingungen stets das promptere Geschäft vorziehen[1]).

Hat der Chemiker das Vertrauen seines Chefs sich erworben, so wird ihm derselbe hinsichtlich der Anschaffungen keinerlei Vorschriften machen. Natürlich muss der Chemiker nicht von der Meinung ausgehen, dass ein grosses Geschäft ohne Schmerzen ein paar hundert Mark mehr verausgaben könne. Im Gegentheil das ihm geschenkte Vertrauen muss für ihn ein Grund mehr sein, mit grösster Gewissenhaftigkeit nur wirklich Nothwendiges zu bestellen. Die Bestellzettel werden auf dem kaufmännischen Büreau abgegeben und von letzterem dem Dirigenten zur Unterzeichnung vorgelegt. Handelt es sich um Anschaffung einzelner besonders kostspieliger Apparate, so erfordert es der Anstand, dass der Chemiker mit dem Dirigenten hierüber Rücksprache nehme. Soll also beispielsweise eine chemische Waage für 2—300 M. oder ein Bunsen'sches Photometer mit Gasuhr für ca. 150 M. angeschafft werden, so holt man sich hierzu die besondere Genehmigung ein. Hat man dagegen Glas-, Porzellansachen u. s. w. zu bestellen, von denen das einzelne Stück höchstens einige Mark kostet, so darf man aus eigener Machtvollkommenheit bestellen, auch wenn die Gesammtsumme eine ziemlich hohe ist. Uebrigens — Eines ziemt sich nicht für Alle! Oft hat man mit Herren zu thun, welche einem Untergebenen ein derartiges Vertrauen nicht zu schenken vermögen, oft auch macht sich der Chemiker durch allzu verschwenderische Bestellungen dieses Vertrauens verlustig.

---

[1]) Wir können es uns hier nicht versagen, in dieser Beziehung die Firma Desaga in Heidelberg rühmlichst hervorzuheben. Die von derselben gelieferten Waaren sind stets preiswürdig und gelangen wenige Tage nach Bestellung in Hände des Auftraggebers, was bei plötzlichem Bedarfe ausserordentlich angenehm ist.

11. Die äussere Stellung des Fabrik-Analytikers.

Die Zeiten, wo man direct vom Assistenten oder Studenten zum Fabrikdirector befördert wurde, sind vorbei. Der Chemiker ist nicht mehr wie noch vor 40 Jahren eine seltene Waare, um dessen Besitz unternehmende Geschäftsleute sich streiten konnten. Bei dem wahnwitzigen Zudrang zu dem chemischen Studium in den letzten 15 Jahren, bei der beschämenden Concurrenz, welche dem Chemiker von in technischen Schnellbleichen gedrillten Analysirmaschinen bereitet wird und bei dem immer noch nicht guten Gange der Geschäfte, ist naturgemäss — wenn auch nur momentan — der Chemiker in seinem Werthe gesunken. Kleine Fabriken und weniger penible grössere Geschäfte werden sich eine derartige Sachlage stets zu Nutzen machen. Grössere anständige Fabriken, welche gut bezahlen können und wollen, werden auch zur Zeit grösseren Angebotes dieselbe Achtung vor wissenschaftlicher Arbeit und treuem Pflichteifer haben.

Desshalb „prüfe, wer sich lange bindet!“ Vor allen Dingen vermeide der Chemiker, welcher irgendwie Herr seiner Entschliessungen ist, in Fabriken zu treten, welche nicht innerhalb des Gebietes der chemischen Grossindustrie liegen. Theerfarben-, Ultramarin-, Soda-, Potasche-, Salpeter-, Schwefelsäure-, grosse k. Düngerfabriken gehören zu denjenigen, welche ein junger Chemiker bevorzugen soll — vorausgesetzt, dass er wählen zu können in der Lage ist. Zuckerfabriken sind schon weit weniger empfehlenswerth, weil leider in ihnen der junge Chemiker meist nur auf die Dauer der 3—5 monatigen Campagne engagirt ist und mit Beendigung der Fabrikation auch sofort den Laufpass erhält.

Auch Fabriken, wie Cement-, Gas-, Maschinenfabriken u. dgl. sind weniger empfehlenswerth. Denn sie stehen schon zu wenig in directer Berührung mit den tonangebenden erstgenannten Fabriken. Eine Soda- oder Farbenfabrik wird beispielsweise einem Chemiker, der 5 Jahre in einer der letztgenannten Fabriken thätig war, diese Praxis bei weitem nicht so hoch anrechnen, als wenn er dieselbe Zeit in einer Fabrik der eigentlichen chemischen Grossindustrie gewesen wäre. Es kommt hinzu, dass solche Branchen (man denke beispielsweise an die Gas- und Maschinenfabriken) nur selten Chemiker engagirt haben, so dass die Aussicht in demselben Fache weiterzukommen eine sehr geringe ist. Desshalb wähle man solche Fabriken nur dann, wenn die Bedingungen sehr günstige und die Aussichten auf eine dauernde einträgliche Stellung möglichst sichere und garantirte sind. Eine Anfangsstelle von 600 Thaler in der chemischen Grossindustrie ist entschieden mehr werth als eine mit 800 Thalern oder noch mehr bezahlte Stelle in einer nicht-chemischen Fabrik.

Auch die Stellungen in Hüttenlaboratorien sind für eigentliche Chemiker

meist weniger aussichtsreich. Hier werden die „Hüttenmänner", welche auf den technischen Hochschulen ihre fachmännische (und hierbei auch ihre chemisch-analytische) Ausbildung erlangen, bevorzugt sein, da sie auch im Betriebe vermöge ihrer Specialkenntnisse besser zu verwerthen sind.

Naturgemäss bleibt also die eigentliche chemische Grossindustrie (und hierbei neben ihr in zweiter Linie die kleineren chemischen Industrieen) das eigentliche Feld für den jungen stellensuchenden Chemiker. Fast stets (in grossen chemischen Fabriken wenigstens) wird die erste Zeit seiner praktischen Thätigkeit der Analyse gewidmet sein. Erst wenn er sich hier eingewöhnt und bewährt hat, steigt er bei eintretenden Vacanzen zum Betriebsführer empor. Nicht selten allerdings sind in grossen Fabriken die Analytiker-Stellen von solcher Bedeutung, dass sie zum eigentlichen Lebensberuf werden.

Sehen wir uns nun die Collegen eines Fabrikanalytikers näher an! Es sind dies zunächst ein oder einige Betriebsführer. Grosse Leblanc'sche Sodafabriken besitzen beispielsweise in der Regel drei Betriebsführer, einen für die Schwefelsäure, den zweiten für die Salpetersäure und den dritten für die Soda. In ähnlicher Weise sind in Farbenfabriken die einzelnen Farben an eine mehr oder weniger grosse Zahl von Betriebsführern übertragen.

Jede grosse chemische Fabrik besitzt ausserdem einen, zuweilen mehrere Ingenieure, welchem sich ein Vorstand der mechanischen Werkstätte („Werkführer") und ein Leiter der Bauarbeiten („Bauführer") anschliessen.

Das Verhältniss des Analytikers zu allen diesen Beamten (in erster Linie zu den Betriebsführern) muss ein durchweg coordinirtes sein und hat der Analytiker im eigensten Interesse und im Interesse einer gedeihlichen Entfaltung der Laboratoriums-Thätigkeit strenge darauf zu sehen, dass er dieses Recht der Coordination ebenso sehr den Betriebsführern gegenüber wahrt als er es den Werk- und Bauführern freiwillig einräumt. Eine chemische Fabrik darf kleinliche Rang- und Standesunterschiede nicht kennen! Unbeschadet der völligen Selbstständigkeit des chemischen Laboratoriums hat der Vorstand desselben natürlich die (im Tone von Wünschen, nicht von Befehlen gegebenen) Aufforderungen der Betriebsleiter zur Ausführung dieser oder jener Untersuchung möglichst sofort zu befolgen. Denn in vielen Fällen wird allein der Leiter des betr. Betriebes in der Lage sein, die momentane Nothwendigkeit oder Zweckmässigkeit dieser oder jener analytischen Prüfung zu beurtheilen und handelt es sich dann, wenn dem Betriebe wirklich genützt werden soll, in der Regel darum, dass sofort die verlangte Untersuchuug ausgeführt werde. Ein Analytiker, welcher hiervon nicht überzeugt ist und in falsch verstandenem Selbständigkeitsgefühl die Ausführung der vom Betriebsführer gewünschten

Analysen absichtlich hinauszögert, macht desshalb für den rechten und echten Fabrikanten einen lächerlichen Eindruck. Dagegen hat er auf der anderen Seite wirkliche Uebergriffe in seine Rechte, mögen dieselben von den Betriebsführern oder dem Bureaupersonal versucht werden, stets höflich, aber entschieden zurückzuweisen.

Was nun sein Verkehr mit den Arbeitern betrifft, so lasse er von vornherein alle idealen Auffassungen bei Seite. Dem Fabrikanten ist der Arbeiter etwas ganz Anderes als dem idealen Träumer. Er sieht in ihm einen Menschen, der vor allen Dingen in strenger Zucht gehalten werden muss. Wer den Arbeitern gegenüber sich gutmüthig zeigt, verliert unwiderruflich an Autorität. Neben der Strenge verbinde er aber eine unerschütterliche Gerechtigkeit. Er schimpfe nicht Arbeiter nur desshalb aus, weil er gerade übler Laune ist. Wer die Arbeiter mit strenger Gerechtigkeit behandelt und dabei sich stets consequent bleibt, wird gar bald willigen Gehorsam finden, zumal wenn er es versteht, das Ehrgefühl der besseren Arbeiter wach zu halten.

Die in Fabriklaboratorien gebräuchlichen wichtigeren analytischen Apparate.

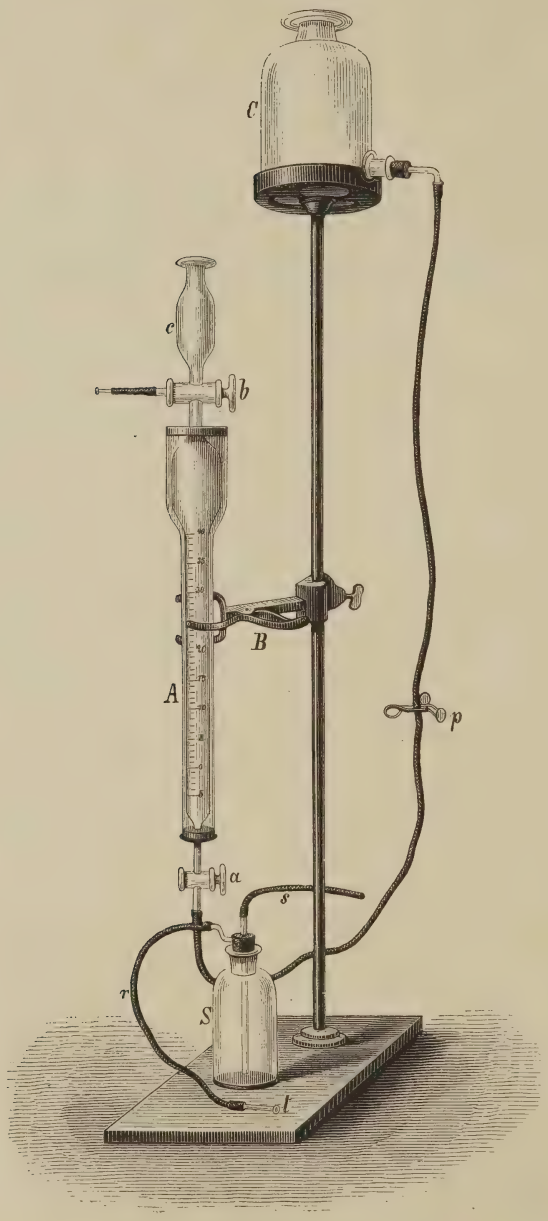
1. Die Bunte'sche Gasbürette.

Handelt es sich um Ausführung von Gasanalysen, d. h. speciell um die Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd, so wendet man in Fabriken entweder die Bunte'sche Bürette oder den Orsat'schen Apparat an. Wir besprechen zunächst erstere, weil sie für alle Verhältnisse (z. B. auch für starke Aspiration, wie sie in den Leitungen, welche das Saturationsgas der Zuckerfabriken und Ammoniaksodafabriken nach der Gaspumpe führen, herrscht) gleich gut und bequem anwendbar ist. Gegenüber dem Orsat'schen Apparat, welcher wohl am häufigsten in Fabriken angewendet wird, besitzt die Bunte'sche Bürette den Vortheil, dass sie genauere Resultate giebt und dass bei ihr die Gefahr des Undichtwerdens der Hähne eine viel geringere ist.

Bei dieser Gelegenheit lernen wir auch die einfache Art und Weise kennen, wie man die Gasproben aus der Rohrleitung oder der Ofenwand entnimmt. Man schlägt in die Wand ein kleines Loch und befestigt in demselben völlig luftdicht ein eisernes Rohr. Die Länge desselben beträgt meist unter 10 cm, nicht selten aber (wenn der directen Entnahme des Gases ein örtliches Hinderniss im Wege steht) beträgt sie 1—2 m. Will man die Gase eines Hochofens, eines Kalkofens u. dgl., wie sie unmittelbar in den verschiedenen Höhenschichten des Ofens zusammengesetzt sind, prüfen, so nimmt man ein mehrere Meter langes eisernes, biegsames Rohr, welches man durch eine dicht mit Lehm zu verschmierende Oeffnung des oberen Ofendeckels in den Ofen einführt. Das äussere Ende des Rohres verbindet man mittelst Gummischlauches mit dem oberen Hahn der Bunte'schen Bürette.

Reicht ein einziges Rohr nicht aus, so schraubt man an dasselbe luftdicht ein zweites u. s. f., so dass beispielsweise beim Niedersinken der brennenden Schicht in dem Ofen die gesammte Rohrleitung stets lang genug ist, um der sinkenden Schicht folgen zu können.

Fig. 9.



Es ist besser die Gasprobe mittelst einer einfachen (stets möglichst kurzen) in der Wand befestigten Leitungsröhre statt mit Hülfe eines Hahnes zu entnehmen. Letzterer wird (namentlich wenn er nicht von Messing ist) oft undicht. Die einfache Röhre ist für gewöhnlich mittelst eines Stopfens oder eines mit Mennige getränkten Holzkeiles luftdicht geschlossen. Während des Versuches selbst bringt man an dem mit ihr verbundenen Gasschlauche einen Schraubenquetschhahn an.

Die Bunte'sche Bürette dient zum Abmessen von je 100 ccm Gas, welche auf eine höchst einfache Weise unter stets gleichen Druck gebracht werden (wodurch also die Reduction auf den Normalbarometerstand vermieden wird). Zu diesem Zwecke lässt man, nachdem die Bürette mit dem betreffenden Gase gefüllt ist (die Einzelheiten siehe weiter unten) aus dem hochstehenden Gefäss *c* Wasser durch den geöffneten Hahn *a* einfliessen. Wenn das Wasser nicht mehr von selbst steigt, dreht man den Dreiweghahn *b* vorsichtig so, dass der trichterförmige mit Wasser gefüllte Aufsatz *c* in Verbindung mit der Bürette kommt, und lässt das über-

Fig. 10.

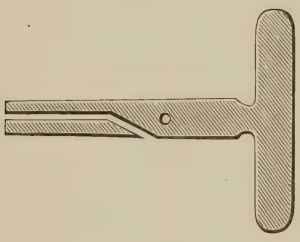
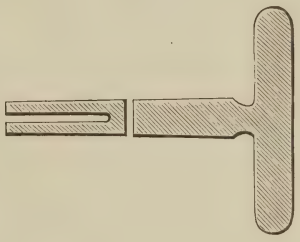


Fig. 11.



schüssige Gas entweichen, bis das Wasserniveau auf dem Nullpunkt steht. Der trichterförmige Aufsatz hat eine Marke. Es bezeichnet dies die Stelle, bis zu welcher man ihn mit Wasser zu füllen hat, um das in der Bürette befindliche Gas genau unter den Druck der Atmosphäre vermehrt um eine Wassersäule von einigen Centimetern Höhe zu bringen.

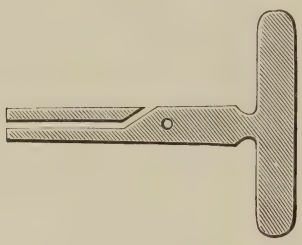
Wenn auch die Einrichtung eines Dreiweghahnes Vielen bekannt sein wird, so geben wir hier doch der allgemeinen Verständlichkeit halber eine Beschreibung desselben. Derselbe besitzt eine Längs- (axiale) und eine Querbohrung, wie Fig. 10 zeigt.

In dieser Stellung communicirt die Bürette mit der äusseren Luft, resp. mit dem Gasraum. In der Stellung wie sie Fig. 11 zeigt, communicirt der Trichteraufsatz mit dem Innern der Bürette und bei der Stellung der Fig. 12 stehen äussere Luft (resp. Gasraum) und Trichteraufsatz in Verbindung.

Ist das zu entnehmende Gas unter Druck, so bringt man den Dreiweghahn in die Stellung von Fig. 10 und lässt das Gas mittelst einer

Kautschukleitung durch die Bürette strömen. Stehen die zu untersuchenden Gase unter schwacher Aspiration (wie bei Dampfkesselfeuerungen), so füllt man die Bürette mit dem Gase mittelst einer Kautschukpumpe, welche man mit der unteren Spitze der Bürette verbindet. Ist dagegen das Gas unter starker Aspiration (wie es bei dem Saturationsgase der Zucker- und

Fig. 12.

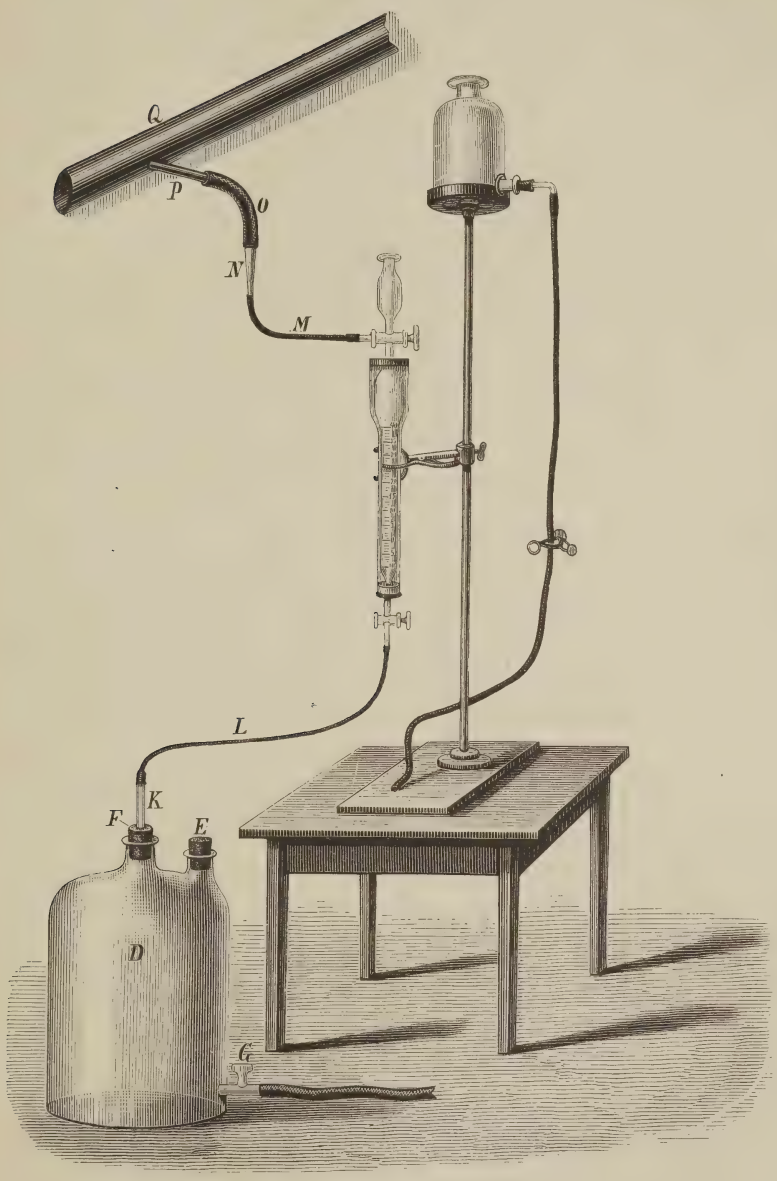


Ammoniaksodafrabriken zwischen Kalkofen und Gaspumpe der Fall ist), so hat man dieselbe durch eine fliessende Wassersäule, welche länger ist als die Höhe der Gasaspiration, zu überwinden.

Wir fassen im Folgenden letzteren Fall als den complicirteren ins Auge. Fig. 13 zeigt die Anordnung des Apparates. In der das aspirirte Gas enthaltenden Rohrleitung *Q* befindet sich luftdicht das Rohrstück *P* und an letzterem der dicke Gummischlauch *O*. Hieran schliesst sich das gegen *M* ausgezogene Glasröhrenstück *N*, welches mittelst des Kautschukschlauches *M* mit der Spitze des Dreiweghahnes verbunden ist. An die untere Spitze der Bürette schliesst sich der Kautschukschlauch *L* an, welcher auf der Glasröhre *K* der mehrere Liter fassenden Saugflasche *D* befestigt ist.

Bei Anstellung eines Versuches füllt man die Saugflasche mit Wasser. Der rascheren Ausführung der Analysen halber, lässt man sich eine Wasserleitung bis an den betr. Standplatz machen, so dass man während der Analyse mittelst einfacher Hahndrehung das Wasser durch einen in die Flasche führenden Gummischlauch einfliessen lässt. Ist die Flasche gefüllt und der vorherige Versuch beendet, so verbindet man die Bürette oben und unten mit den Gummischläuchen, öffnet den Hahn *G* und den Gummistopfen des Tubulus *F* der Saugflasche und wartet, bis das Wasser stetig durch den Gummischlauch *H* abfliesst. Alsdann dreht man Hahn *a* und Hahn *b* (siehe in Fig. 9) auf, so dass letzterer die Stellung von Fig. 10 hat. Das Gas wird nun aus der Leitung angesaugt. Man erkennt die Wirksamkeit der Flaschenaspiration sofort an den weissen Nebeln, mit welchen sich die Bürette und der leere Raum der Saugflasche füllt. Man lässt etwa 2 Liter Wasser ausfliessen, dreht alsdann den Hahn *a* zu und gleich hierauf den Hahn *b* so, dass er in die Stellung von Fig. 12 kommt.

Fig. 13.



Nunmehr schliesst man die Spitze des Dreiweghahnes durch ein Kautschukstück mit Glasstäbchen und füllt im Trichteraufsatz Wasser bis zur Marke. Alsdann öffnet man den Quetschhahn *p* (Fig. 9) und verbindet, nachdem das aus dem Schlauche herausfliessende Wasser etwaige Luftbläschen entfernt hat, das Ende des Schlauches mit der unteren Spitze der Bürette, öffnet den Hahn *a* und lässt das Wasser in der schon oben erwähnten Weise bis auf Null steigen.

Nachdem man wieder beide Hähne der Bürette geschlossen hat (Hahn *b* giebt man hierbei die Stellung von Fig. 12), gilt es, das in der Bürette befindliche Wasser bis auf einen kleinen Rest abzusaugen.

Zu diesem Zwecke verbindet man den Kautschukschlauch einer kleinen Woulff'schen Saugflasche mit der unteren Spitze der Bürette, saugt etwas (um einen luftverdünnten Raum herzustellen) und öffnet alsdann den Hahn *a*.

Ist der grösste Theil des Wassers abgesaugt, so schliesst man *a*, nimmt die Bürette aus der Klammer und taucht ihre untere Spitze in concentrirte Kalilauge ein[1]). Man schliesst den Hahn wieder und bringt die geringe Menge Kalilauge, welche sich nunmehr in der Bürette befindet, durch einmaliges Hin- und Herbewegen in allseitige Berührung mit dem Gase. Alsdann öffnet man den Hahn unter der Absorptionsflüssigkeit, worauf letztere rasch in die Höhe steigt. Man schüttelt nun 2—3 mal und beobachtet, ob beim abermaligen Oeffnen des Hahnes die Flüssigkeit in der Bürette noch steigt. Ist dies nicht mehr der Fall, so giesst man in den Trichteraufsatz Wasser bis zur Marke und öffnet vorsichtig den Dreiweghahn *b*. Es wird nun eine geringe Menge Wasser zur Ausgleichung des Druckes in die Bürette fliessen. Man dreht den Dreiweghahn zu und liest die Volumprocente absorbirter Kohlensäure direct ab.

Zur Bestimmung des Sauerstoffes saugt man den grössten Theil der Kalilauge ab und lässt in die Bürette eine concentrirte Lösung von pyrogallussaurem Kali aufsteigen. Man schliesst hierauf den unteren Hahn, schüttelt ziemlich stark, und lässt von Neuem die Absorptionsflüssigkeit aufsteigen, bis sich das Niveau hierbei nicht mehr geändert hat. Alsdann füllt man wieder den Trichteraufsatz mit Wasser bis zur Marke, lässt zur Ausgleichung des Druckes die hierzu erforderliche geringe Menge Wasser in die Bürette fliessen und liest nach einiger Zeit, wann die an den Wandungen hangende Flüssigkeit möglichst vollkommen herabgeflossen ist, ab.

---

[1]) Die bequemsten Aufbewahrungsgefässe für die drei Absorptionsflüssigkeiten sind mit eingeriebenem Stöpsel und weiter Oeffnung versehene Glasflaschen. Von da giesst man die Absorptionsmittel beim Gebrauche am besten in ein gewöhnliches, mehr breites als hohes Wassertrinkglas, welches man mit einem runden Stück Pappendeckel (zur Abhaltung des Fabrikstaubes) bedeckt.

Besser ist es aber wegen der ziemlich starken Adhaesion der Pyrogallussäurelösung an den Glaswandungen zuerst die Absorptionsflüssigkeit vollkommen durch reines Wasser zu verdrängen und dann erst abzulesen. Einen Zeitverlust bedeutet dies nicht, da man ja ohnehin diese Operation vornehmen muss, bevor man zur Bestimmung des Kohlenoxydes schreiten kann.

Man saugt den grössten Theil der Absorptionsflüssigkeit ab, lässt aus *C* Wasser in den Trichteraufsatz fliessen, öffnet etwas den Dreiweghahn *b* und lässt das Wasser so lange in die Bürette, bis das Gleichgewicht in den Drucken wieder hergestellt ist (d. h. bis kein Wasser mehr eintreten kann). Indem man nun mehrere Male (2—3mal) diese Waschflüssigkeit wieder absaugt und durch neues Wasser ersetzt, hat man schliesslich nur noch reines Wasser in der Bürette, dessen Stand man abliest.

Zur Bestimmung des Kohlenoxydes saugt man das Wasser ab und lässt eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür in die Bürette aufsteigen. Hier ist ein directes Ablesen über der Absorptionsflüssigkeit natürlich unmöglich, weil etwas Ammoniak sich stets verflüchtigen und so das Niveau der Flüssigkeit herabdrücken wird. Man saugt desshalb nach tüchtigem Schütteln, resp. Hin- und Herbewegen der Bürette die blaue Flüssigkeit bis auf einen kleinen Theil ab und verdrängt mindestens ein Mal mit Wasser, bevor man abliest.

Zählt man die gefundenen Volumprocente Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd zusammen, so ergiebt die Differenz von 100 die Volumprocente Stickstoff.

Man reinigt nun die Bürette vollkommen mit Wasser, lässt die Saugflasche von Neuem mit Wasser sich füllen und beginnt eine neue Analyse.

Bereitung der Absorptionsflüssigkeiten.

A. Kalilauge. 1 Theil Aetzkali in etwa 2 Theilen Wasser. Absorptionsfähigkeit 40 ccm Kohlensäure. In der Praxis kann man rechnen, dass eine Lösung von 100 g Aetzkali in 200 Th. Wasser für ca. 100 Einzelbestimmungen reicht. Sowie man übrigens an dem langsameren Aufsteigen der Absorptionsflüssigkeit in der Bürette ihre beginnende Erschöpfung bemerkt, ersetzt man sie durch eine neue Lösung.

B. Pyrogallussaures Kali. Man löst etwa 180 g Aetzkalk in 300 ccm Wasser und vermischt die Flüssigkeit mit einer Lösung von gut 12 g Pyrogallussäure in 50 ccm Wasser. Die erhaltene Lösung ist stets nach Gebrauch (also bevor man zur Bestimmung des Kohlenoxydes schreitet) sofort wieder in die Stöpselflasche zurückzuschütten, damit ihre Haltbarkeit nicht allzubald verloren geht. Trotzdem wird die Lösung sehr rasch unwirksam und ist es dann nöthig, sie durch neue Zugaben von Aetzkali

und einer nicht zu geringen Menge Pyrogallussäure wieder brauchbar zu machen. Schliesslich muss man natürlich einmal die ganze Lösung wegschütten und durch eine neue ersetzen.

C. Ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür. Etwa $^1/_4$ l Wasser wird so lange mit gepulvertem Salmiak versetzt, als derselbe sich noch löst, alsdann fügt man $^1/_4$ l gewöhnliche Ammoniakflüssigkeit hinzu, bedeckt den Boden einer Stöpselflasche mit metallischem, blankem Kupfer und giesst die Flüssigkeit darauf. Nach einigem Umschütteln ist die Lösung zum Gebrauche fertig. Ist einem der Ammoniakgeruch (beim Absaugen der Absorptionsflüssigkeit) zu stark, so verdünnt man die letztere noch mit etwas Wasser.

Besondere Vorsichtsmaassregeln beim Gebrauche der Bunte'schen Bürette.

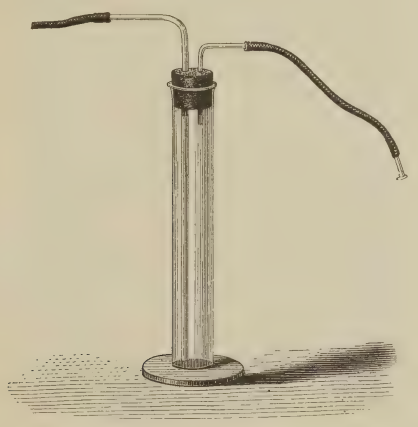
Man überzeugt sich bei einer neuen Bürette zunächst davon, ob sie richtige Resultate giebt. Zu diesem Zwecke saugt man mittelst des Aspirators Luft hindurch und bestimmt deren Sauerstoffgehalt mit frischer Pyrogallussäure-Lösung. Ist derselbe nicht 21%, so ist die Bürette unbrauchbar. Man muss jedoch bei der Absorption des Sauerstoffes der Luft wiederholt (5—6 mal) nach jeweiligem heftigem Schütteln die Absorptionsflüssigkeit aufsteigen lassen. — Man kann sich von dem dichten Schluss der Hähne auch schon dadurch überzeugen, dass man nach der Absorption eines der drei Bestandtheile und nach der völligen Verdrängung des Absorptionsmittels durch Wasser abliest, hierauf das Wasser absaugt, durch frisches Wasser ersetzt und abermals abliest.

Hat man sich auf diese Weise von der Tadellosigkeit der Bürette überzeugt, so prüft man den ganzen Apparat auf dichten Schluss. Zu diesem Zwecke verbindet man die mit Wasser gefüllte Bürette wie schon angegeben mit der Gasleitung einerseits und mit der Saugflasche andererseits, während die Hähne der Bürette geschlossen sind. Alsdann öffnet man den Gummistopfen *F* der Saugflasche (Fig. 13 S. 63) und den Hahn *G*. Sowie das Wasser aus *D* stetig abfliesst, öffnet man die beiden Hähne der Bürette, so dass das Wasser aus derselben auszufliessen beginnt und dreht alsdann rasch den Dreiweghahn zu. Es darf nun das Wasser in der Bürette nur noch ein wenig sinken, um alsdann auf demselben Niveau stehen zu bleiben. Im anderen Falle ist der Dreiweghahn nicht luftdicht eingeschliffen. — Nunmehr sperrt man Kautschukschlauch *O* oder *M* (Fig. 13) durch einen Schraubenquetschhahn luftdicht ab und wiederholt das vorige Experiment, d. h. man öffnet Hahn *a*, giebt Hahn *b* die Stellung, bei welcher er mit dem Trichteraufsatze communicirt und dreht ihn, sowie das Wasser in der Bürette ins Fliessen kommt, in der

Weise, dass die Bürette mit der abgesperrten Schlauchleitung *M—O* in Verbindung kommt. Wenn jetzt das Wasser noch weiter fliesst, so schliesst die Schlauchleitung nicht dicht.

Was das Absaugen der jeweiligen Absorptionsflüssigkeiten betrifft, so erfordert dasselbe ziemlich gute Lungen, wenn man sich der vom Verfertiger der Bürette[1]) gelieferten ziemlich grossen Flasche *S* bedient. Namentlich das Absaugen der Kupferlösung wird schwer, weil nunmehr das Gas im Innern bedeutend unterhalb des Atmosphärendruckes sich befindet. Ich habe zur Vermeidung dieses Uebelstandes die kleine Woulff'sche Saugflasche durch einen gewöhnlichen schmalen Standcylinder von etwa 75 ccm Inhalt (s. Fig. 14) ersetzt. Bei dem geringen Inhalte dieses Cylinders gelingt es mit grösster Leichtigkeit durch kurzes Ansaugen in ihm

Fig. 14.



die Luft etwas zu verdünnen, so dass beim nunmehrigen Oeffnen des unteren Hahnes der Bürette die Absorptionsflüssigkeit ohne Schwierigkeit und sehr rasch abgesaugt werden kann. Von grösster Wichtigkeit ist natürlich, dass die Temperatur des in der Bürette eingeschlossenen und abgelesenen Gases nicht wesentlich die Normaltemperatur überschreite. Zu diesem Zwecke ist der Bürette ein äusserer Glasmantel beigegeben, welcher eine Luftkühlung bewirken und das directe Anfassen der Bürette vermeiden soll. Indessen kann ich diesen Mantel durchaus nicht praktisch finden. Er erschwert die leichte Handhabung der Bürette, wie sie zu möglichst rascher Ausführung der Analyse erforderlich ist. Ich — und mit mir wohl die meisten Fabrikchemiker — wende desshalb stets die Bürette ohne äusseren Glasmantel an, prüfe dagegen die Temperatur des

[1]) Johannes Greiner, Glasinstrumentenfabrikant in München.

aus *C* fliessenden Wassers von Zeit zu Zeit mit dem Thermometer und erneuere häufig das Wasser in *C*[1]). Sollte die Bürette durch strahlende Ofenwärme sich erwärmen, so kühlt man dieselbe vor Beginn jeder Analyse und jeder Ablesung mit dem kaltem Wasser der Röhrenleitung ab. Auf diese Weise gelingt es vollkommen, für die Praxis verwerthbare Resultate zu erhalten, ohne dass man allzu ängstlich wegen der Normaltemperatur zu sein brauchte.

Hat man mit der Bunte'schen Bürette Gase zu untersuchen, welche nur eine relativ schwache Aspiration ausüben (z. B. die Rauchgase der Dampfkesselfeuerungen), so ist natürlich die Anwendung der Saugflasche nicht absolut nothwendig. Man kann in diesem Falle zweckmässig sich der Kautschukpumpe bedienen, welche der Verfertiger der Bürette mit den übrigen Utensilien liefert[2]). Am einfachsten ist die Manipulation mit der Bürette dann, wenn das Gas unter genügendem Druck steht, so dass es genügt, oben durch den Dreiweghahn das Gas ein- und unten durch den Hahn ausströmen zu lassen, bis alle Luft sicher aus der Bürette verdrängt ist.

2. Der Orsat'sche Apparat.

Derselbe existirt in verschiedenen Formen, von welchen die von Fischer modificirte vorzuziehen ist. Der Apparat (Fig. 15) ist des bequemeren Transportes halber in einem tragbaren Holzkasten befestigt. Die Bürette *A* ist in ihrem unteren Theile, welcher von 0—40 ccm geht, der genaueren Ablesung halber verengt und in $^1/_5$ ccm eingetheilt, während der obere weitere Theil in ganze Cubikcentimeter getheilt ist. Die Bürette befindet sich in einem weiteren Glascylinder und steht unten mittelst eines Kautschukschlauches mit der Flasche *E* in Verbindung.

B, *C* und *D* sind die Gefässe, welche die Absorptionsmittel enthalten. Sie enthalten um die Absorptionsfläche zu vermehren, eine grosse Zahl enger Glasröhren und werden mit den Flüssigkeiten aus den hinter ihnen liegenden Gefässen gefüllt. (Siehe unten.) Die Hähne *a*, *b* und *c* sind gewöhnliche, der Hahn *d* ist ein Dreiweghahn, wie ihn auch die Bunte'sche Bürette hat.

Das *U*-Röhrchen *e* ist locker mit Watte gefüllt, um den Staub aus

---

[1]) Die Flasche *C* ist wegen ihres erhöhten Standpunktes weit eher den warmen von Oefen etc. kommenden und in die Höhe steigenden Luftströmen ausgesetzt als die Bürette selbst.

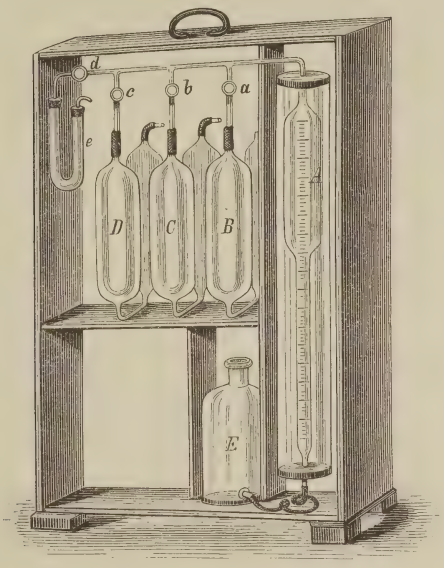
[2]) Der Preis für den vollständigen Apparat nebst Absorptionsflüssigkeiten, Kautschukpumpe, Stativ etc. etc. beträgt ca. 45—50 M. Eine Bürette allein kostet 14 M.

dem Gase, welcher auch den dichten Schluss der Hähne leicht alteriren kann, abzuhalten. Das Röhrchen enthält unten etwas Wasser, um das durchstreichende Gas mit Wasserdampf zu sättigen.

Durch entsprechende Drehung des Dreiweghahnes *d* kann *e* mit *A* oder die äussere Atmosphäre mit *e* oder *A* communiciren.

Beim Gebrauche des Apparates hat man zunächst die Absorptionsflüssigkeiten aus den hinten liegenden Gefässen in die vorderen *B*, *C* und

Fig. 15.



D zu bringen. Zu diesem Zwecke schliesst man die Hähne *a*, *b* und *c* und giebt dem Dreiweghahn die Stellung, bei welcher Bürette *A* durch seine Längsbohrung mit der äusseren Luft in Verbindung steht. Durch Heben von *E* füllt man die Bürette mit Wasser. Nun schliesst man *d* gegen *A* ab, senkt wieder die Flasche *E* und öffnet den Hahn *a*. Das Wasser wird jetzt aus der Bürette wieder nach *E* fliessen und in Folge des hierdurch entstehenden luftverdünnten Raumes die Absorptionsflüssigkeit (Kalilauge) aus dem hinten liegenden in das vordere Gefäss *B* steigen. Man schliesst den Hahn *a*, sowie die aufsteigende Flüssigkeit eine dicht unter dem Hahne befindliche Marke erreicht hat. In gleicher Weise wird *C* mit Pyrogallussäurelösung und *D* mit Kupferchlorürlösung gefüllt.

Man giebt nun dem Dreiweghahn *d* die Stellung, bei welcher *e* (also auch mittelbar der Raum, welchem das Gas entnommen wird) durch die Längsbohrung von *d* mit der äusseren Luft in Verbindung steht. Die

äussere Spitze des Dreiweghahnes steht mittelst Kautschukschlauches mit einer Kautschukpumpe (oder einem gewöhnlichen Aspirator) in Verbindung. Man entfernt nun zunächst die Luft aus den Leitungen, indem man durch rasch aufeinanderfolgendes Pressen der Kautschukpumpe das Gas ansaugt.

Nun stellt man den Dreiweghahn *d* so, dass *e* und *A* in Verbindung stehen und senkt die Flasche *E*. Das aus der Bürette in die Flasche strömende Wasser saugt das Gas an. Sowie das Gas den Nullpunkt erreicht hat, schliesst man Hahn *d*.

Nunmehr wird Hahn *a* geöffnet und die Flasche *E* wieder gehoben. Das in die Bürette von Neuem fliessende Wasser drängt das Gas nach *B* hinüber. Man lässt das Wasser in der Bürette so lange steigen, bis es beinahe das obere Ende der Theilung erreicht hat. Alsdann senkt man wieder die Flasche *E* und wiederholt das Heben und Senken rasch hintereinander ein paar Male, so dass das Gas mit der absorbirenden Flüssigkeit genügend in Berührung kommt. Schliesslich senkt man Flasche *E* wieder und hält sie derart, dass das Niveau des in ihr befindlichen Wassers auf gleicher Höhe mit dem Niveau des Wassers in *A* der Bürette steht, schliesst Hahn *a* und liest ab. Sind jetzt noch 91, 2% Gas vorhanden, so waren 8,8% Kohlensäure im Gase enthalten. Auf dieselbe Weise werden Sauerstoff und Kohlenoxyd bestimmt.

Man hat beim Gebrauche des Orsat'schen Apparates sich davor zu hüten, dass man die Absorptionsflüssigkeit nicht über die Marke hinaus in das capillare horizontale Zuleitungsrohrs teigen lässt. Ist dieses Malheur jedoch passirt, so lässt man mittelst des Dreiweghahnes *d* die Bürette mit der äusseren Luft communiciren und stellt die Flasche *E* möglichst hoch. Indem man letztere mit Wasser wiederholt nachfüllt, reinigt man das horizontale Capillarrohr von der hineingerathenen Absorptionsflüssigkeit.

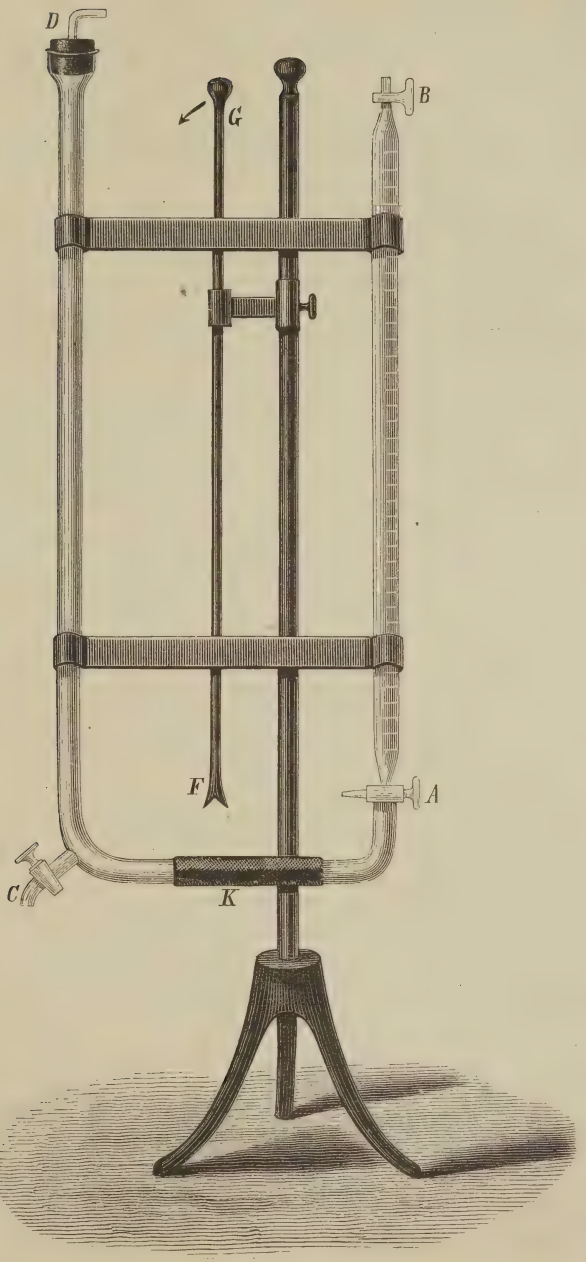
Die Hauptcalamität beim Arbeiten mit dem Orsat'schen Apparat ist das häufige Undichtwerden der Hähne. Man hat desshalb die Glashähne *a*, *b* und *c* durch einfache Quetschhähne ersetzt, hiermit indessen das Uebel nur vermehrt. Dr. Seyberth, Chemiker in den Farbwerken zu Höchst, wendet desshalb Hähne von Rothguss an.

3. Die Winkler'sche Bürette.

Dieselbe hat viele Aehnlichkeit mit der Bürette von Bunte, welchem sie auch bei Construction seiner Bürette als Modell gedient haben mag. Da die Bunte'sche Bürette aber weit praktischer zu handhaben ist, hat der Winkler'sche Apparat viel von seiner früheren Bedeutung verloren. Indessen findet man ihn noch häufig in den Fabriklaboratorien im Gebrauch.

In einen eisernen Dreifuss ist eine eiserne Stange eingelassen, welche

Fig. 16.



ihrerseits einen eisernen Stab *F G* trägt. An letzterem ist oben und unten je ein Halter aus Eisenblech befestigt, in welche die zwei Schenkel der Bürette mit grösster Leichtigkeit sich anspannen (resp. aus demselben herausnehmen) lassen. Der eiserne Stab ist derart befestigt, dass er sich leicht (in der Richtung des bei *g* stehenden Pfeiles) drehen lässt. Die Bürette macht diese Drehung natürlich mit. Zweck derselben ist, das in der Bürette *A B* befindliche Absorptionsmittel in allseitige Berührung mit dem Gase zu bringen.

Der Hahn *A* ist der uns genügsam bekannte Dreiweghahn, durch welchen die Bürette *A B* mit dem links stehenden Schenkel, resp. die äussere Luft mit der Bürette *A B* oder dem links stehenden Schenkel communiciren kann. Letzterer ist nicht getheilt, er dient zur Aufnahme des Absorptionsmittels und zur Gleichstellung des Niveaus vor dem Ablesen.

Man operirt mit dieser Bürette wie folgt. An die Spitze des Dreiweghahnes *A* befestigt man den Kautschukschlauch der Saugflasche (S. 63 Fig. 13), oben an *B* den Schlauch, welcher zum Gasraume führt. Nachdem genügend Gas durchgesaugt wurde, schliesst man zuerst *A*, dann *B*, nimmt den Gummistopfen an *D* ab und giesst (bei geschlossenem Hahn *C*) das Absorptionsmittel ein, fasst den Knopf *G* und dreht ein wenig in der Richtung des Pfeiles (bei *G*), so dass das Absorptionsmittel alle Räume bis zum Hahn *A* ausfüllt. Durch Zusammendrücken des die beiden Schenkel verbindenden Kautschukschlauches *K* lässt man die Luftblasen nach *D* zu entweichen. Ist die Flüssigkeit bis *A* gelangt, so wird sie durch die axiale Bohrung des Hahnes ausfliessen wollen. Man schliesst in diesem Momente die Hahnspitze mit einem durch ein Glasstäbchen verschlossenen Stück Kautschukschlauch.

Das Absorptionsmittel lässt man etwa $^3/_4$ der Länge *CD* einnehmen. Man bringt nun durch entsprechende Drehung des Dreiweghahnes *CD* mit *B A* in Verbindung; dreht, nachdem etwas Flüssigkeit in *B A* eingetreten ist, den Hahn *A* zu und dreht die Eisenstange mehrmals ab und auf, so dass die Bürette aus der senkrecheen beinahe in die horizontale Lage jeweils zu stehen kommt. Alsdann öffnet man den Hahn *A* wieder und wiederholt dies, sowie das Hin- und Herdrehen der Bürette, so lange als noch die Absorptionsflüssigkeit in *A B* steigt.

Man hat nunmehr auf gleiche Niveaus noch zu stellen. Zu diesem Zwecke dreht man Hahn *A* so, dass beide Schenkel mit einander communiciren und lässt aus *C D* so lange Flüssigkeit durch *C* abfliessen, bis gleiches Niveau erreicht ist. Alsdann liest man ab.

Ist ein unter Druck stehendes Gas zu untersuchen, so kann man letzteres natürlich auch anstatt durch *B* durch die Spitze des Dreiweghahnes ein und bei *B* ausströmen lassen.

Man gebraucht die Winkler'sche Bürette in den Fabriken stets nur für eine einzelne Bestimmung (also z. B. für Bestimmung der Kohlensäure in Saturationsgasen, zur Bestimmung des Sauerstoffs u. s. w.)

4. Apparate zur raschen Bestimmung der Kohlensäure.

A. Der Scheibler'sche Apparat.

Derselbe wird zur Bestimmung des kohlensauren Kalkes der Knochenkohle, des Kalksteins u. dgl. benutzt und ist in jedem Laboratorium einer Zuckerfabrik und in sehr vielen chemischen Fabriken zu finden.

Um den Apparat zu benutzen, füllt man die Flasche *E* mit Wasser und bläst in den Kautschukschlauch *v*, indem man gleichzeitig den Quetschhahn *p* öffnet. Nachdem man auf diese Weise das Messrohr *C* und das Gasdruckcontrolrohr *D* mit Wasser gefüllt hat, bringt man in die Flasche *A* die abgewogene Substanz und vorsichtig mittelst einer Tiegelzange das mit Salzsäure von 1,12 spec. Gew. gefüllte Guttapercha- oder Glasröhrchen.

Nunmehr stellt man in *C* genau auf *o* ein, setzt den mit Talg reichlich bestrichenen Glasstöpsel auf und öffnet rasch einmal den Quetschhahn *q*, um die durch das Aufsetzen des Stöpsels verursachte Pression der eingeschlossenen Luft und Verschiebung des Flüssigkeitsniveaus in *C* wieder auszugleichen. Hierauf fasst man die Flasche *A* in der auf der Figur veranschaulichten Weise und hält sie in die Höhe, wodurch die Salzsäure aus dem Gefässe *S* ausfliesst. Die entwickelte Kohlensäure gelangt in die dünne Gummiblase *K*, welche sich hierdurch stark aufbläht.

Die in Folge dessen verdrängte Luft geht nach *C*. Indem man nun von Anfang der Entwickelung an den Quetschhahn *p* in kleinen Intervallen öffnet, fliesst ein dem entwickelten Kohlensäurevolumen gleiches Wasservolumen aus *C* aus. Schliesslich, wenn bei wiederholtem Schütteln von *A* sich keine Kohlensäure mehr entwickelt, stellt man durch vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes *p* auf gleiches Niveau und liest den Wasserstand in *C*, sowie die Temperatur an dem am Apparate befindlichen Thermometer ab.

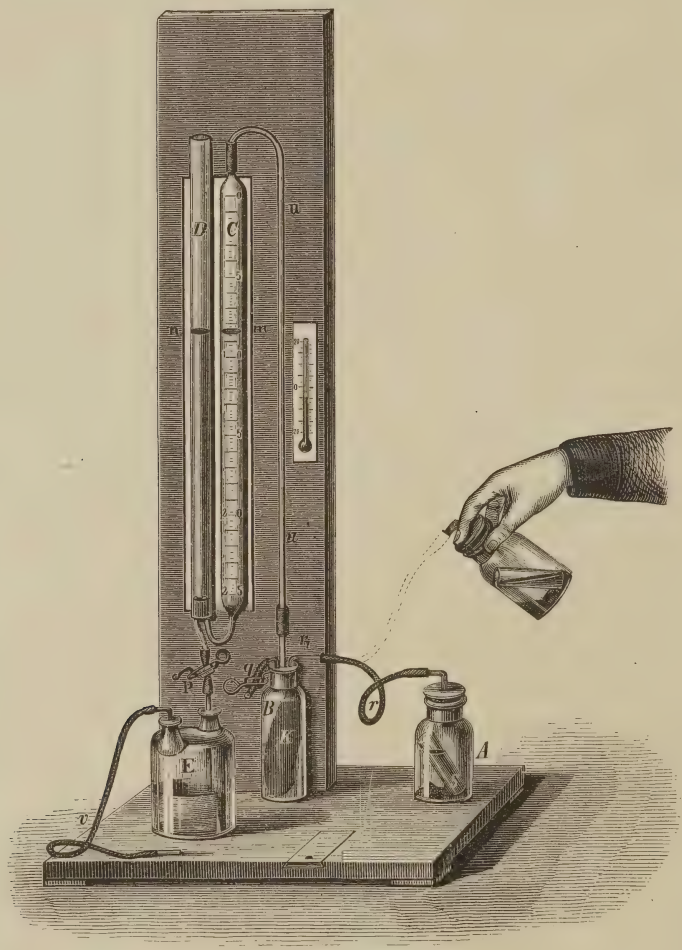
Dem Apparate ist ein Normalgewicht (1,7 g) beigegeben, welches bei der Bestimmung des kohlensauren Kalkes in der Knochenkohle anzuwenden ist. Man findet alsdann aus dem Volumen der entwickelten Kohlensäure und der beobachteten Temperatur mittelst einer Tabelle (siehe im Abschnitte „Zucker“ bei Analyse der Knochenkohle) die Procente Kohlensäure resp. kohlensauren Kalk.

Kalksteine, welche nicht viel Magnesia enthalten, kann man ebenfalls in der Weise mit diesem Apparate prüfen, dass man alle entwickelte Kohlensäure als an Kalk gebunden annimmt. Statt 1,7 g wägt man 0,17 g

Substanz ab und multiplicirt den in den oben genannten Tabellen gefundenen Procentgehalt mit 10.

Oft will man auch wissen, wie gross das beim Brennen eines Kalk-

Fig. 17.

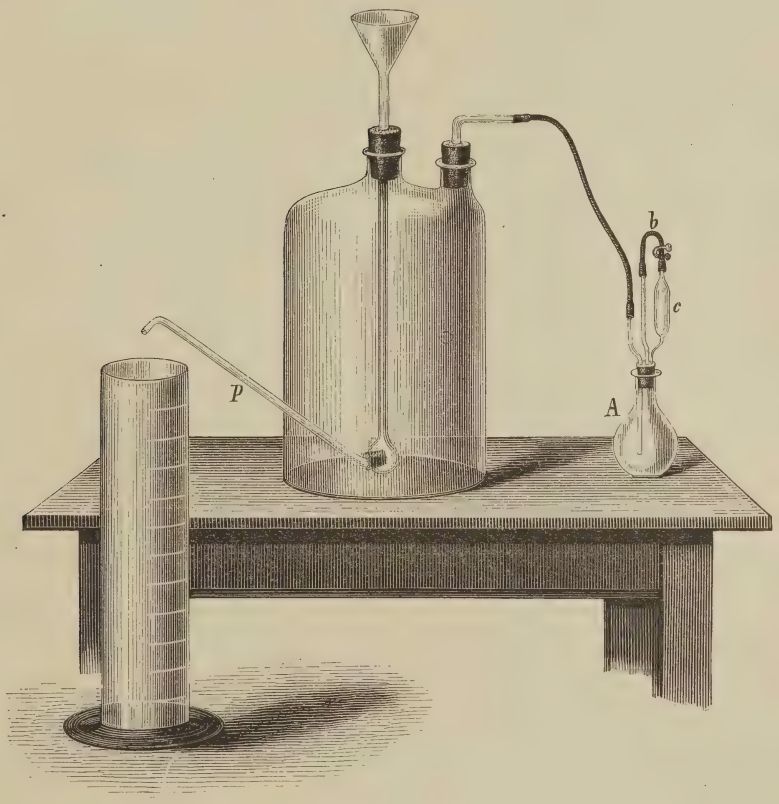


steines sich entwickelte Gasvolumen pro 100 k Stein ist. In diesem Falle wägt man eine beliebige passende Menge ab und reducirt das gefundene Volumen auf Normaltemperatur und Normalgewicht (z. B. 100 k Kalkstein).

B. Rasche Bestimmung der Kohlensäure durch Messen des von ihr verdrängten Wassers.

Diese Bestimmung beruht auf dem nämlichen Principe wie der Scheibler'sche Apparat. Man entwickelt die Kohlensäure aus einer bestimmten abgemessenen oder abgewogenen Menge Substanz und leitet sie

Fig. 18.



in eine mit Wasser gefüllte Flasche, aus welcher sie ein ihr gleiches Wasservolumen verdrängt.

Der hierzu benutzte Apparat ist in beistehender Figur abgebildet. In das Entwicklungsgefäss *A* bringt man die Substanz, in *C* conc. Salzsäure oder Schwefelsäure (Salzsäure ist vorzuziehen, da die bei Anwendung von

Schwefelsäure unvermeidliche Temperaturerhöhung das Gas ausdehnt und hierdurch etwas zu hohe Resultate finden lässt). Statt des Gefässes *C* von beistehender Form wendet man zweckmässiger eine mit Glashahn versehene Trichterröhre an, in deren erweiterten Trichteransatz man die Säure giesst und von da nach und nach in das Zersetzungsgefäss fliessen lässt.

Die entwickelte Kohlensäure gelangt nach der grossen mit Wasser gefüllten Flasche. Damit das Wasser keine lösende Wirkung auf das Gas ausüben kann, ist ersteres mit einer Schicht Petroleum bedeckt. Die Kohlensäure drängt ein ihr gleiches Volumen Wasser aus der Ausflussröhre *P*. Man hat also letzteres nur zu messen, um das Volumen entwickelter Kohlensäure kennen zu lernen.

Die Ausflussröhre *P* wird vor Beginn des Versuches so tief herabgelassen, dass aus ihr einige Tropfen Wasser ausfliessen. Sie muss ganz mit Wasser vor und nach dem Versuche gefüllt sein. Hat die Gasentwicklung aufgehört, so senkt man die Ausflussröhre *P* so tief herab, dass genügend Wasser noch ausfliesst, um das Wasserniveau im Trichterrohre der Woulf'schen Flasche gleichzustellen mit dem Niveau des übrigen Wassers in der Flasche.

Das dünne Glasröhrchen *g h* ist, wie Figur zeigt, mit dem Gefäss *C* mittelst eines Gummischlauches verbunden. Es geschieht dies, um das innere Volum des Apparates durch Hinzulassen ungemessener Mengen Säure nicht zu ändern.

Das Messen des ausgeflossenen Wassers kann auf zweierlei Weise geschehen. Entweder lässt man das Wasser direct in einen graduirten (von etwa 5 zu 5 ccm getheilten) Glascylinder fliessen oder man lässt es in eine Messflasche (von 500 oder 1000 ccm) fliessen, giesst alsdann so lange es angeht je 100 oder 50 ccm ein und lässt schliesslich aus einer Bürette noch Wasser einfliessen, bis die Marke erreicht ist. Durch Differenz ergiebt sich die Menge des ausgeflossenen Wassers.

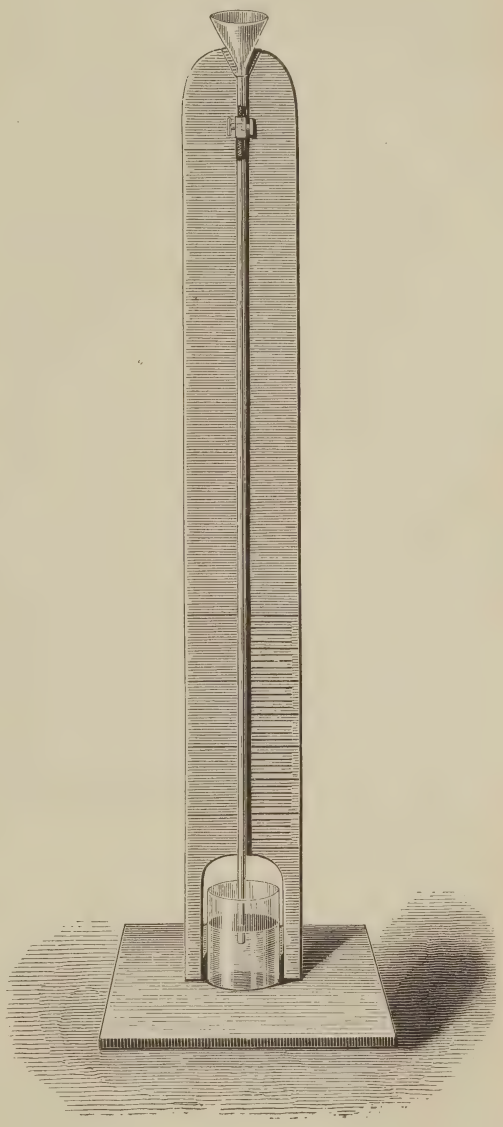
Dieser Apparat leistet in vielen Fällen dem Praktiker gute Dienste. Will man beispielsweise wissen, wie viel Procente Kohlensäure ein Kalkstein enthält, so zersetzt man eine bestimmte Gewichtsmenge reinen kohlensauren Kalk und gleich darauf dasselbe Gewicht des Kalksteines. Man umgeht auf diese Weise die lästigen Reductionen des Gasvolumens auf 0 und 760.

C. Rasche Bestimmung der Kohlensäure in Gasen durch Absorption.

Will man den Gehalt eines Gases an Kohlensäure rascher, bequemer und häufiger, als dies mit der Bunte'schen oder Winkler'schen Bürette oder dem Orsat'schen Apparate möglich ist, bestimmen, so kann man sich folgendes einfachen Apparates bedienen.

Eine genau 1 m lange Glasröhre (deren innerer Durchmesser nicht allzu klein gewählt werden darf) taucht in ein mit Natronlauge (ursprünglich mit Wasser) gefülltes Gefäss und ist sammt dem Trichter an einem Gestelle passend befestigt. Die Messröhre taucht mit ihrem unteren Ende eben gerade in die Flüssigkeit, jedoch genügend tief, um dasselbe beim Einleiten des Gases stets unter Wasser zu halten.

Fig. 19.



Bei Anstellung des Versuches lässt man das Gas bei geöffnetem Quetschhahne einige Secunden durch den Apparat hindurchstreifen. Alsdann füllt man den Trichter mit Natronlauge, entfernt durch Drücken des Kautschukschlauches etwaige Luftblasen und lässt die Lauge durch ganz vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes einfliessen. Natürlich darf hierbei keine einzige Luftblase aus der Messröhre unten austreten. Die Flüssigkeit steigt nun in die Höhe und nimmt nach etwa einer Minute ein constantes Niveau ein, dessen Ablesung direct den Volumenprocentgehalt an Kohlensäure ergiebt. Zu diesem Zwecke ist auf dem Brette des Stativs eine Theilung (von etwa 5—40 cm) angebracht, welche von dem unteren Endpunkte der Messröhre an zählt.

5. Der Liebig'sche Apparat zur raschen Bestimmung des Sauerstoffes.[1])

Dieser Apparat, welcher die Ausführung einer Bestimmung in drei Minuten und bei Anwendung der entsprechenden Reagentien die Bestimmung jedes anderen Bestandtheiles gestattet (z. B. mittelst Kalilauge die Bestimmung der Kohlensäure), besteht aus drei Haupttheilen 1) einer Pipette (*a*), welche zum Einsaugen und Abmessen des zu analysirenden Gases dient, 2) einem zu einer graduirten Röhre verlängerten Gefässe (*b*), in welchem der Sauerstoff durch pyrogallussaures Kali absorbirt wird, und 3) einer Röhre (*c*) mit einer dazu gehörigen Flasche (*d*), welche als Druckregulator für ein in *b* eingeschlossenes Gas dienen. Die Pipette *a* fasst zwischen den Theilpunkten 0 und 50 50 ccm. An ihrem unteren Ende ist ein Kautschukschlauch befestigt, der bis auf den Boden des darüber gezogenen Kautschukbeutels hinabreicht. Dieser ist mit Wasser als Sperrflüssigkeit gefüllt. Indem man ihn zusammendrückt, kann man die Pipette mit Wasser füllen und durch Nachlassen des Druckes entleeren. Der Quetschhahn *q* verschliesst das in den Beutel hinabreichende Kautschukröhrchen.

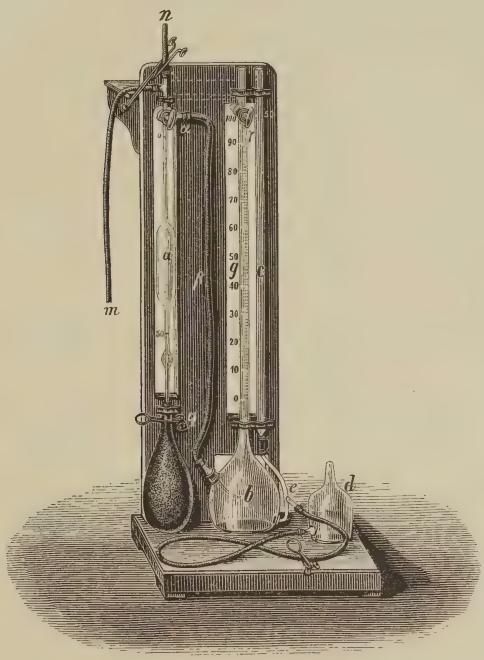
Durch den Dreiweghahn α und die oberhalb desselben angebrachte Messingklemme am oberen Ende der Pipette (*a*) kann man *a* mit dem Kautschukrohr β und beide mit der äusseren Luft und dem Raume, dem man das zu analysirende Gas entnimmt, in Verbindung setzen. Die Röhre *g* ist von unten nach oben in $^1/_{10}$ ccm getheilt und zwar so, dass die Marke 100 (= 50 ccm) unmittelbar am Hahne γ liegt. Diese Eintheilung gestattet, die absorbirten Cubikcentimeter Sauerstoff direct als Volumprocente abzulesen. Am Gefäss *b* ist ein Tubus zur Aufnahme der Röhre β und ein zweiter für das T-förmige Rohr *e*. Das Niveau in der Flasche *d* darf, wenn *c* vollständig abgelaufen ist, nicht höher stehen als der Ansatzpunkt des T-Rohres liegt. Um dieses zu ermöglichen, ist die Flasche etwa 3 cm tief in das Holzgestell eingelassen.

Beim Gebrauch des Apparates füllt man *g* (und *b*) bis genau zum Hahne γ und *c* bis zum Rande mit einer concentrirten Lösung von 20 g Kalihydrat und 10 g Pyrogallussäure. Diese Füllung genügt für eine grössere Anzahl von Analysen. Das Röhrchen β muss bis zum Hahne α gefüllt sein, *d* darf dann nur noch wenig Flüssigkeit enthalten. Man öffnet nun den Quetschhahn am Gummirohr, welches *c* mit *d* verbindet. Es entleeren sich dann die Röhre *c* und *e* bis zum Ansatzpunkte. Unterdessen verbindet man *a*, welches mit Wasser gefüllt ist, mit dem Rohre *m* und dadurch mit dem Raume, aus welchem man das zu analysirende Gas auf-

[1]) Post's Chem.-Techn. Analyse I, 419.

fangen will. Nach dem Lüften des Quetschhahnes q füllt sich die Röhre a, indem das Sperrwasser in den Kautschukbeutel zurücktritt, mit dem Gase an. Durch wiederholtes Aufdrücken unter jedesmaligem Abschluss von m und Ablassen des Wassers entfernt man die atmosphärische Luft aus dem Zuleitungsrohre. Schliesslich wird das Wasser in a bis unter die in der Zeichnung sichtbare Kugel abgelassen und β durch den Dreiweghahn α

Fig. 20.



mit dem das Gas enthaltenden Raume verbunden und so ebenfalls bis zur Spitze in der Flasche b mit dem Gase angefüllt. Dabei ist die Pipette a durch den Hahn α geschlossen. Man drückt durch Zusammenpressen des Kautschukbeutels die Sperrflüssigkeit genau bis zur Marke 50 in die Höhe, wodurch das Gas in a verdichtet wird. Sobald das Röhrchen β vollständig abgelaufen ist, verbindet man zur Ausgleichung des inneren und äusseren Luftdruckes a vermittelst α durch n mit der äusseren Luft. m ist durch die Klemme selbstthätig verschlossen.

Nachdem schliesslich die Verbindung zwischen a und β hergestellt ist, drückt man das in a enthaltene Gas durch die Absorptionsflüssigkeit hindurch in die graduirte Röhre g, wobei der Sauerstoff vollständig absorbirt

wird. Sobald die Sperrflüssigkeit in *a* die obere Marke (*o*) erreicht hat, wird der Quetschhahn *q* geschlossen. Ein der nach *g* tretenden Gasmenge entsprechendes Flüssigkeitsquantum fliesst durch das T-Rohr *e* nach *d*. Man beseitigt darauf den bei dem Durchstreichen der Gasblasen entstandenen Schaum, welcher ein genaues Ablesen verhindert, durch Einbringen von etwas Wasser, welches man in den Rohraufsatz über den Hahn *γ* giesst und durch vorsichtiges Lüften des letzteren an den Wandungen herabfliessen lässt. Man hebt jetzt *d* so hoch, dass die Flüssigkeit in *c* so hoch steht als in *g*, schliesst den Quetschhahn und liest ab. Um einen neuen Versuch zu beginnen, hat man nur nöthig, den Quetschhahn *γ* zu öffnen und durch Heben von *d* (resp. durch Aufsetzen von *d* auf das an der Rückwand des Stativs angesetzte Brettchen) *g* und *c* und durch Verbindung von *β* mit der äusseren Luft auch dieses mit der Absorptionsflüssigkeit anzufüllen und dann wie oben zu verfahren.

Der Kautschukbeutel kann auch durch eine Flasche wie *d* ersetzt werden, doch ist die Arbeit mit dem Beutel sicherer und bequemer. Leider wird letzterer mit der Zeit hart und unbrauchbar.

6. Lunge's Nitrometer zur Bestimmung von salpetriger und Salpeter-Säure.

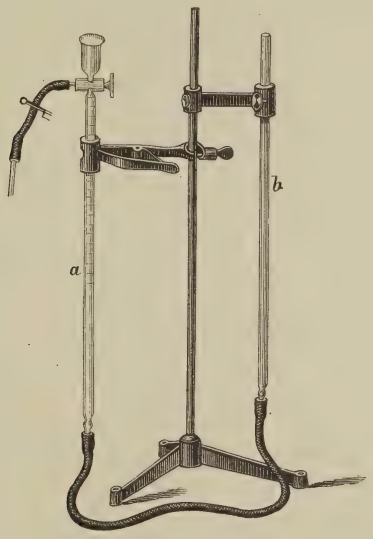
Der (von Lunge neuerdings handlicher gemachte) Apparat besteht in seiner jetzigen Gestalt (Fig. 21) aus einem in $^1/_5$ ccm getheilten Rohr, welches oben in einen Trichter endigt. Der Trichter besitzt einen Winkler'schen Dreiweghahn, wie wir solchen bereits früher bei Beschreibung der Apparate von Winkler, Bunte, Orsat und Liebig sattsam kennen zu lernen Gelegenheit hatten. An den Hahnschlüssel des Dreiweghahnes ist noch ein Kautschukrohr mit Schrauben-Quetschhahn und ein kurzes Glasrohr angesetzt. Die Theilung des Messrohres beginnt von dem Hahn selbst an und geht von oben nach unten.

Das Messrohr *a* sitzt in einer Klammer, welche man durch eine Feder augenblicklich öffnen und somit das Rohr wieder ausheben kann. Eine andere, an demselben Stativ gleitende Klammer trägt ein einfaches cylindrisches und verjüngtes Glasrohr *b* von gleichem Inhalte und nahezu gleichem Durchmesser wie das Messrohr; die unteren Enden beider Röhren sind durch einen starkwandigen Kautschukschlauch verbunden. Das Rohr *b* ist in seiner Klammer mit Reibung auf und nieder zu verschieben.

Um nun den Apparat zu gebrauchen, stellt man *b* so, dass sein unteres Ende etwas höher als der Hahn von *a* steht und giesst bei offenem Hahne Quecksilber durch *b* ein, bis es eben in den Trichter von *a* eingedrungen ist; da es unten in *a* einfliesst, legt es sich ohne alle Luftblasen an die Wände an. Man schliesst dann den Hahn, lässt das im Trichter stehende

Quecksilber durch die seitliche Bohrung des Hahnes abfliessen, stellt *b* tiefer und dreht den Hahnschlüssel so, dass der Trichter weder mit dem Messrohr, noch mit der centralen Bohrung des Hahnes communicirt. Alsdann lässt man die zu prüfende Säure mittelst einer feinen Pipette in den Trichter laufen. Natürlich muss man vorher eine Idee davon haben, ob nicht so viel Stickoxyd sich entwickeln wird, dass das Rohr *a* dafür gar nicht ausreicht, und wird die Menge der Säure darnach einrichten müssen. Durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes kann man die Säure in *a* einlaufen lassen, ohne Luft mitzureissen, und spült in ähnlicher Weise den

Fig. 21.



Trichter zweimal mit concentrirter reiner Schwefelsäure nach. Enthält die zu analysirende Säure einigermaassen viel Stickstoffsäuren, so muss man zum Nachspülen ziemlich viel (bis zu 5 ccm) starke Schwefelsäure nehmen, weil sonst die ohnehin nicht zu vermeidende, aber für gewöhnlich ganz unschädliche Ausscheidung von Quecksilbersulfat das Messrohr zu stark verunreinigt. Es ist nicht räthlich, mehr als 8—10 ccm Säure in dem Apparate zu haben; viel besser ist es, wenn man weniger, z. B. 4—5 ccm im Ganzen anwendet; jedenfalls aber muss ein Ueberschuss von starker Schwefelsäure vorhanden sein, wenn die Reaction gelingen soll. Man nimmt nun das Rohr *a* durch Oeffnen der Federklammer heraus und schüttelt es gut durch. Die Gasentwicklung beginnt bei salpetriger Säure sofort unter violetter Färbung der Säure. Die namentlich bei Salpetersäure anfangs nur langsame Gasentbindung kann man dadurch sofort in

Gang setzen, dass man das Rohr einige Mal fast horizontal neigt und dann schnell senkrecht stellt, so dass das Quecksilber durch die Säure hindurch fällt. Ist einmal ein Gasraum vorhanden, so geht das Schütteln leicht vor sich. Der entstehende Schaum setzt sich sehr schnell, ausser bei ganz neuen Instrumenten, wo es öfters $^1/_2$ Stunde dauert.

Nach 1 bis 2 Minuten langem Schütteln (5 Minuten sind sehr selten nöthig) ist die Reaction beendigt. Man stellt nun durch Verschieben von *b* das Quecksilber in diesem Rohre so, dass es um so viel höher als dasjenige in *a* ist, als der Schwefelsäure entspricht, also für etwa 7 mm Säurehöhe je 1 mm Quecksilberhöhe, oder aber man stellt das Quecksilber in beiden Röhren ganz gleich und subtrahirt die der Säureschicht entsprechende Quecksilberhöhe von dem Barometerstande. Das Volumen des Stickoxyds lässt sich leicht bis auf $^1/_{20}$ ccm ablesen; es wird nach den Bunsen'schen Tabellen auf 0^0 und 760 mm Druck reducirt und daraus nun der Gehalt der Säure berechnet. Jeder Cubikcentimeter bei 0^0 und 760 mm gemessenen Stickoxyds entspricht 1,343 mg NO oder 1,701 mg N_2O_3 oder 2,417 mg N_2O_5, oder 4,521 mg NO_3K oder 3,805 mg NO_3Na. Es ist natürlich nicht möglich, die salpetrige Säure neben der Salpetersäure im Nitrometer zu bestimmen, sondern beide werden zusammen erhalten.

Nach Beendigung der Ablesung stellt man *b* wieder höher, öffnet den Hahn von *a* und treibt dadurch erst das Stickoxyd und dann die Säure, welche durch schwefelsaures Quecksilber getrübt ist, in den Trichter. Wenn das Quecksilber ebenfalls in diesen einzutreten anfängt, schliesst man den Hahn, lässt die Säure aus dessen axialer Bohrung nach Oeffnen des Quetschhahnes ab und ist nun sofort für eine neue Analyse gerüstet. Vorher schliesst man den Quetschhahn wieder, damit keine neue Säure in das Seitenrohr läuft; übrigens kann man leicht den Hahnschlüssel so drehen, dass der Trichter während des Einfüllens neuer Säure weder mit dem Rohre *a*, noch mit der axialen Ausflussöffnung communicirt.

Der Apparat wird bei der Analyse der Nitrose (siehe Schwefelsäurefabrikation), des Dynamits (siehe Explosivstoffe), der Bestimmung der Salpetersäure des Wassers und dgl. angewendet.

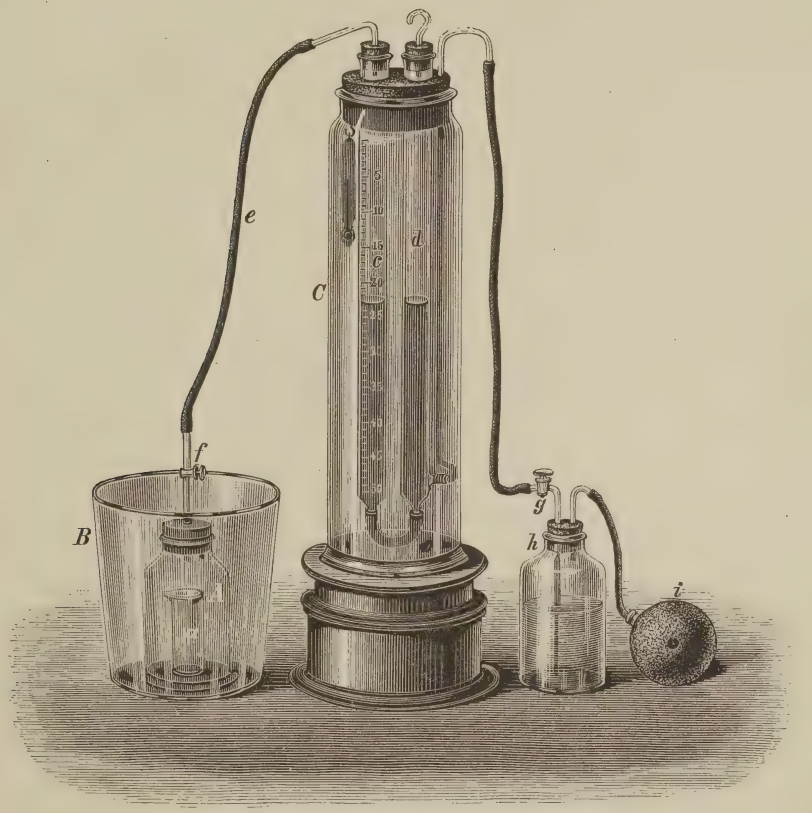
Ueber den von Lunge zur Analyse des Salpeters modificirten Apparat vgl. die betreffende Abtheilung in dem Abschnitte „Chem. Fabriken".

7. Das Knop-Wagner'sche Azotometer zur Bestimmung des Ammoniak-Stickstoffs.

Behandelt man eine wässerige Lösung eines Ammoniaksalzes mit einer Lösung von unterbromigsaurem Natron, so bildet sich Bromnatrium und sämmtlicher Ammoniakstickstoff wird als solcher ausgeschieden. Auf dieser Reaction beruht das Azotometer.

A ist ein zur Aufnahme der Bromlauge[1]) dienendes Zersetzunggefäss, auf dessen Boden das etwa 20 ccm passende Cylinderchen *a* festgeschmolzen ist. In letzteres kommt die Ammoniaksalzlösung. Das grosse Glasgefäss *B* dient zur Aufnahme von ca. 4 Liter Wasser, welche das Entwicklungsgefäss vor und nach der Zersetzung auf die gleiche Temperatur bringen sollen. Der Hals des Entwicklungsgefässes ist rauh geschliffen, damit eine

Fig. 22.



Verschiebung des tief einzudrückenden Kautschukstopfens unmöglich wird. *C* ist ein hoher, mit Wasser und etwas Salzsäure (letztere zur Verhütung von Pilzbildung) gefüllter Cylinder, dessen Deckel die communicirenden Büretten *c* und *d* und ein kleines Thermometer trägt. Die Büretten und

[1]) Die Bereitung derselben siehe im folgenden Abschnitte („Indicatoren und Lösungen").

das sie speisende Gefäss *h* sind mit Wasser (das man etwas färben kann) gefüllt.

Mit dem Azotometer kann man den Ammoniak-Stickstoff sehr genau bestimmen, vorausgesetzt, dass man genau nach der Vorschrift arbeitet, welche P. Wagner[1]) giebt. Man verfährt nach ihm wie folgt. In das festgeschmolzene Cylinderchen *a* des Gefässes *A* werden 10 ccm der zu prüfenden Ammoniaksalzlösung gebracht und mittelst eingelegten Trichters 50 ccm Bromlauge in den weiteren Raum des Zersetzungsgefässes gegossen. Nachdem der Kautschukstopfen fest eingedrückt ist, wird das Gefäss in den mit etwa 4 l Wasser gefüllten Behälter eingesetzt. Der Glashahn *f* wird darauf etwas gelöst, die Büretten *cd* durch Zusammendrücken des Kautschukballens *i* unter gleichzeitigem Oeffnen des Glashahns *g* gefüllt und durch Ablassen bei *g* der Flüssigkeitsspiegel auf 0 eingestellt. Nach etwa 10 Minuten wird der (etwas gefettete) Glashahn *f* wieder fest eingedrückt und geöffnet gehalten, so dass die im Gefässe *A* eingeschlossene Luft mit *c* in Communication bleibt. Man wartet etwa 5 Minuten und beobachtet dann, ob der Flüssigkeitsspiegel in *c* gestiegen ist; ist dies der Fall, so wird der Glashahn *f* nochmals gelüftet, wieder eingedrückt und abermals 5 Minuten gewartet. Ist der Flüssigkeitsstand auf 0 stehen geblieben, so hat das Entwickelungsgefäss mit seinem Inhalt (unter gleichzeitiger durch die Brom-Natronlauge bewirkter Kohlensäureabsorption aus der eingeschlossenen Luft) die Temperatur des umgebenden kalten Wassers angenommen.

Man lässt nun durch Oeffnen des Glashahns *g* etwa 30—40 ccm Flüssigkeit abfliessen, nimmt das Entwickelungsgefäss aus dem Wasser, neigt es, so dass von dem Inhalte des Cylinderchens *a* ein kleiner Theil ausfliesst, dessen Vermischung mit der Bromlauge man durch Schwenken befördert, wiederholt dies, bis der grösste Theil der ammoniakhaltigen Flüssigkeit ausgeflossen und zersetzt ist. Darauf schliesst man den Glashahn *f*, schüttelt das Zersetzungsgefäss heftig, öffnet *f*, um den freigewordenen Stickstoff austreten zu lassen, schliesst wieder und schüttelt nochmals, bis beim Oeffnen des Glashahns der Wasserspiegel in *c* nicht mehr sinkt (ein dreimaliges heftiges Schütteln ist gewöhnlich ausreichend) und stellt das Entwickelungsgefäss wieder in das Kühlwasser. Nach etwa 15—20 Minuten hat das Entwickelungsgefäss mit seinem Inhalt wieder die frühere Temperatur (nämlich die des Kühlwassers) angenommen, während das in *c* eingetretene Gas die durch das eingehängte Thermometer angezeigte Temperatur des im Cylinder *c* befindlichen Wassers erhalten hat. Nachdem durch Ablassen bei *g* der Flüssigkeitsstand in *c* und *d* gleichgestellt ist, wird das entwickelte Stickstoffvolumen, die Temperatur des im Cylinder *C* enthaltenen Wassers, sowie der Barometerstand notirt und unter Benutzung

[1]) Lehrbuch der Düngerfabrikation. Braunschweig 1877 S. 161.

der nachfolgenden Dietrich'schen Correctionstabelle das Gewicht des Stickstoffes berechnet.

Beispiel der Berechnung. Es sei gefunden:

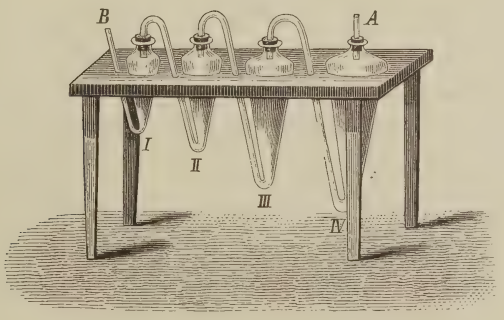
Entwickeltes Stickgas	22 ccm
Temperatur	16°
Barometerstand	756 mm

so sind nach Tabelle I (S. 86, 87) in der Flüssigkeit des Zersetzungsgefässes gelöst geblieben: 0,58 ccm Stickstoff und beträgt das Gewicht von 1 ccm des gefundenen Stickstoffvolumens nach Tabelle II (S. 86, 87) 1,15969 mg. Das Gewicht der aus der angewendeten Substanz erhaltenen (22,0 + 0,58) 22,58 ccm Stickstoff beträgt demnach 26,19 mg.

8. Schlämmapparate.

In Fabriklaboratorien sind wohl der Nöbel'sche und Schöne'sche Schlämmapparat am verbreitesten. Natürlich existiren sehr viele Fabrik-

Fig. 23.



laboratorien, welche mit Schlämmanalysen nie etwas zu thun haben. Da wo aber Thonanalysen u. dgl. eine Rolle spielen, wird man auch mit mechanischen Schlämmanalysen zeitweise sich zu befassen haben. Indem ich im Uebrigen auf den mechanischen Theil des Abschnittes Bodenanalyse verweise, lasse ich hier die Beschreibung der genannten beiden Apparate folgen.

A. Der Nöbel'sche Apparat. Derselbe besteht aus vier einzelnen Schlämmgefässen, welche in der auf Fig. 23 ersichtlichen Weise mit einander verbunden und in einem hölzernen Stative eingelassen sind. Man bringt die vorbereitete, mit Wasser gekochte Substanz[1]) in das Gefäss I,

[1]) Die weiteren Details siehe bei nachfolgender Beschreibung des Schöne'schen Apparates und beim Abschnitte „Bodenanalyse".

I. Dietrich's Tabelle für die

in 60 cbcm Entwickelungsflüssigkeit (50 cbcm Brom-Natronlauge und 10 cbcm Wasser) bei einem Entwickelung von 1

Entwickelt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Absorbirt	0·06	0·08	0·11	0·13	0·16	0·18	0·21	0·23	0·26	0·28	0·31
Entwickelt	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Absorbirt	0·68	0·71	0·73	0·76	0·78	0·81	0·83	0·86	0·88	0·91	0·93
Entwickelt	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
Absorbirt	1·31	1·33	1·36	1·38	1·41	1·43	1·46	1·48	1·51	1·53	1·56
Entwickelt	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Absorbirt	1·93	1·96	1·98	2·01	2·03	2·06	2·08	2·11	2·13	2·16	2·18

II. Dietrich's Tabelle für die Gewichte

in Milligrammen bei einem Drucke von 720 bis 770 Millimeter

Millimeter

Temperatur nach Celsius.	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744
10°	1·13380	1·13699	1·14018	1·14337	1·14656	1·14975	1·15294	1·15613	1·15932	1·16251	1·16570	1.16889	1·17208
11°	1·12881	1·13199	1·13517	1·13835	1·14153	1·14471	1·14789	1·15107	1·15424	1·15742	1·16060	1·16378	1·16696
12°	1·12376	1·12693	1·13010	1·13326	1·13643	1·13960	1·14277	1·14593	1·14910	1·15227	1·15543	1·15860	1·16177
13°	1·11875	1·12191	1·12506	1·12822	1·13138	1·13454	1·13769	1·14085	1·14401	1·14716	1·15032	1·15348	1·15663
14°	1·11369	1.11684	1·11999	1·12313	1·12628	1·12942	1·13257	1·13572	1·13886	1·14201	1·14515	1·14830	1·15145
15°	1·10859	1·11172	1·11486	1·11799	1·12113	1·12426	1·12739	1·13053	1·13366	1·13680	1·13993	1·14306	1·14620
16°	1·10346	1.10658	1·10971	1·11283	1·11596	1·11908	1·12220	1·12533	1·12845	1·13158	1·13470	1·13782	1·14095
17°	1·09828	1·10139	1·10450	1·10761	1·11073	1·11384	1·11695	1·12006	1·12317	1·12629	1·12940	1·13251	1·13562
18°	1·09304	1·09614	1·09924	1·10234	1·10544	1·10854	1·11165	1·11475	1·11785	1·12095	1·12405	1·12715	1·13025
19°	1·08774	1·09083	1·09392	1·09702	1.10011	1·10320	1·10629	1·10938	1·11248	1·11557	1·11866	1·12175	1·12484
20°	1·08246	1·08554	1·08862	1.09170	1·09478	1·09786	1·10094	1·10402	1·10710	1·11018	1·11327	1·11635	1·11943
21°	1·07708	1·08015	1·08322	1·08629	1·08936	1·09243	1·09550	1·09857	1·10165	1·10472	1·10779	1·11086	1·11393
22°	1·07166	1·07472	1·07778	1·08084	1·08390	1·08696	1·09002	1·09308	1·09614	1·09921	1·10227	1·10533	1·10839
23°	1·06616	1·06921	1·07226	1·07531	1·07836	1·08141	1·08446	1·08751	1·09056	1·09361	1·09666	1·09971	1·10276
24°	1·06061	1·06365	1·06669	1·06973	1·07277	1·07581	1·07885	1·08189	1·08493	1·08796	1·09100	1·09404	1·09708
25°	1·05499	1·05801	1·06104	1·06407	1·06710	1·07013	1·07316	1·07619	1·07922	1·08225	1·08528	1·08831	1·09134
	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744

Millimeter

Absorption des Stickgases

specif. Gew. der Lauge von 1·1 und einer Stärke, dass 50 cbcm 200 mg N entsprechen bei einer bis 100 cbcm Gas.

12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
0·33	0·36	0·38	0·41	0·43	0·46	0·48	0·51	0·53	0·56	0·58	0·61	0·63	0·66
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
0·96	0·98	1·01	1·03	1·06	1·08	1·11	1·13	1·16	1·18	1·21	1·23	1·26	1·28
62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
1·58	1·61	1·63	1·66	1·68	1·71	1·73	1·76	1·78	1·81	1·83	1·86	1·88	1·91
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
2·21	2·23	2·26	2·28	2·31	2·33	2·36	2·38	2·41	2·43	2·46	2·48	2·51	2·53

eines Cubikcentimeters Stickstoff

Quecksilber und bei den Temperaturen von 10 bis 25° Celsius.

Millimeter

746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	
1·17527	1·17846	1·18165	1·18484	1·18803	1·19122	1·19441	1·19760	1·20079	1·20398	1·20717	1·21036	1·21355	10°
1·17014	1·17332	1·17650	1·17168	1·18286	1·18603	1·18921	1·19239	1·19557	1·19875	1·20193	1·20511	1·20829	11°
1·16493	1·16810	1·17127	1·17444	1·17760	1·18077	1·18394	1·18710	1·19027	1·19344	1·19660	1·19977	1·20294	12°
1·15979	1·16295	1·16611	1·16926	1·17242	1·17558	1·17873	1·18189	1·18505	1·18820	1·19136	1·19452	1·19768	13°
1·15459	1·15774	1·16088	1·16403	1·16718	1·17032	1·17347	1·17661	1·17976	1·18291	1·18605	1·18920	1·19234	14°
1·14933	1·15247	1·15560	1·15873	1·16187	1·16500	1·16814	1·17127	1·17440	1·17754	1·18067	1·18381	1·18694	15°
1·14407	1·14720	1·15032	1·15344	1·15657	1·15969	1·16282	1·16594	1·16906	1·17219	1·17531	1·17844	1·18156	16°
1·13873	1·14185	1·14496	1·14807	1·15118	1·15429	1·15741	1·16052	1·16363	1·16674	1·16985	1·17297	1·17608	17°
1·13335	1·13645	1·13955	1·14266	1·14576	1·14886	1·15196	1·15506	1·15816	1·16126	1·16436	1·16746	1·17056	18°
1·12794	1·13103	1·13412	1·13721	1·14030	1·14340	1·14649	1·14958	1·15267	1·15576	1·15886	1·16195	1·16504	19°
1·12251	1·12559	1·12867	1·13175	1·13483	1·13791	1·14999	1·14408	1·14716	1·15024	1·15332	1·15640	1·15948	20°
1·11700	1·12007	1·12314	1·12621	1·12928	1·13236	1·13543	1·13850	1·14157	1·14464	1·14771	1·15078	1·15385	21°
1·11145	1·11451	1·11757	1·12063	1·12369	1·12675	1·12982	1·13288	1·13594	1·13900	1·14296	1·14512	1·14818	22°
1·10581	1·10886	1·11191	1·11496	1·11801	1·12106	1·12411	1·12716	1·13021	1·13326	1·13631	1·13936	1·14241	23°
1·10012	1·10316	1·10620	1·10924	1·11228	1·11532	1·11835	1·12139	1·12443	1·12747	1·13051	1·13355	1·13659	24°
1·09437	1·09740	1·10043	1·10346	1·10649	1·10952	1·11255	1·11558	1·11861	1·12164	1·12467	1·12770	1·13073	25°
746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	

Millimeter

Temperatur nach Celsius.

verbindet *B* mit der Wasserleitung und lässt das Wasser je nach der gewünschten Stromgeschwindigkeit mehr oder weniger rasch hinzuströmen[1]). Die zu schlämmende Substanz wird durch das Wasser aufgerührt. Die specifisch leichteren Körner werden schwebend erhalten, während die specifisch schwereren wieder zu Boden sinken. Die trübe, die leichteren Körner enthaltende Flüssigkeit fliesst nach II über, wo sich abermals die schwereren Körner zu Boden setzen u. s. w. Im Gefäss IV sammeln sich schliesslich die leichtesten Körner an. Setzt man das Schlämmen weiter fort, so fliessen die leichtesten Körner aus *A* heraus in ein untergestelltes Becherglas.

B. Der Schöne'sche Apparat[2]). Eine mit diesem Apparate ausgeführte Schlämmanalyse erfordert entschieden weit mehr Zeit als es mit anderen Schlämmapparaten der Fall ist. Dagegen hat der Schöne'sche Apparat den Vortheil, dass er sicher arbeitet und übereinstimmende Resultate giebt. Er ist bequem zu handhaben und kann man ihn, wenn er einmal in Gang gesetzt ist, ruhig ihm sich selbst überlassen.

Der wesentlichste Theil des Schöne'schen Apparates ist der Schlämmtrichter (Fig. 24). Der cylindrische Theil *B C*, der eigentliche Schlämmraum ist 10 cm lang und hat einen inneren Durchmesser von möglichst genau 5 cm. Der conische Theil *C D* ist 50 cm lang. Es ist durchaus nothwendig, dass der Durchmesser an seinem unteren Ende bei *D* im Lichten keinesfalls grösser als 5 mm, aber auch nicht kleiner als 4 mm ist. Ebenso gross muss der innere Durchmesser in der halbkreisförmigen Biegung *D F E* und das untere an *E* liegende Ende der Röhre *E G* haben, während letztere nach oben hin weiter aber nicht enger sein darf.

Die Abflussröhre *H I K L* ist aus einem Stück und zwar aus einer Barometerröhre hergestellt, deren äusserer Durchmesser 7—10 mm, deren innerer aber möglichst genau 3 mm betragen muss. Der Winkel bei I darf nur zwischen 40 und 45°, nicht grösser sein; die Biegung muss kurz sein, ohne dass das Innere der Röhre verengt ist.

Die Ausflussöffnung befindet sich an der tiefsten Stelle der Biegung *K*, möglichst in der Axe des Schenkels *K L* und ist so angebracht, dass der ausfliessende Wasserstrahl ein wenig schräg nach unten gerichtet ist. Form und Grösse der Oeffnung sind von Wichtigkeit. Sie soll kreisförmig sein, abgeschmolzene Ränder und einen Durchmesser von $1^1/_2$ mm

---

[1]) Die weiteren Details siehe bei nachfolgender Beschreibung des Schöne'schen Apparates.

[2]) E. Schöne „über Schlämmanalyse und einen neuen Schlämmapparat". Berlin, W. Müller, 1867. W. Schütze, in Notizbl. 1872 S. 188; vgl. auch Rose-Finkener, analyt. Chemie, Leipzig, 1871 Bd. II S. 717 und Post's Chem.-Techn. Analyse II S. 1003.

haben. Kleiner als $1^1/_2$ mm und grösser als $1^2/_3$ mm darf letzterer nicht sein.

Der Schenkel *K L* ist etwas über 1 Meter lang. Er dient zum Messen des Druckes, unter dem das Wasser bei *K* ausfliesst und ist mit einer Theilung versehen, deren Nullpunkt am Boden der Röhre liegt. Die Theilung ist von 1—10 cm in mm, von 10 bis 50 cm in $^1/_2$ cm und darüber in ganzen cm.

Mit den angegebenen Dimensionen des Trichters und der Abflussröhre kann man die Geschwindigkeit im Schlämmraume von 0,2 bis 4 mm pro Secunde variiren lassen. Selbstverständlich kann man die Stromgeschwindigkeit nach Bedürfniss abändern, indem man entweder den Durchmesser im Schlämmraume (der jedoch nicht grösser als 5 cm gewählt werden darf) oder die Grösse der Ausströmungsöffnung gleichzeitig mit der Weite des Abflussrohres ändert. Im Uebrigen sind aber alle Dimensionen und Formen in oben beschriebener Weise einzuhalten.

Fig. 24.

Das Zuflussrohr *G* wird durch eine Leitung, in welche ein gut geschliffener Hahn mit nicht zu enger Oeffnung und etwas langem Griff zur Regulirung des Wasserzuflusses eingeschaltet ist, mit einem Wasser-Reservoir verbunden, welches bei etwa 25 l Inhalt höchstens 10 cm hoch sein darf. Dasselbe ist zweckmässig ein 1 m langer, 25 cm breiter und 10 cm hoher aus lackirtem Weissblech angefertigter Kasten. Derselbe besitzt oben eine luftdicht verschliessbare, zum Nachfüllen bestimmte Oeffnung und ausser dem im Boden befindlichen, mit der Leitung zu verbindenden Tubus noch einen Tubus ganz unten in der vorderen Seitenfläche. In letzterem steckt vermittelst eines Korkes eine senkrecht nach oben gebogene Glasröhre, durch welche beim Ausfliessen des Wassers die Luft in den geschlossenen Raum eintritt und welche beim Nachfüllen zugleich als Wasserstandszeiger dient.

Vor der Benutzung des Schöne'schen Schlämmapparates muss man ermitteln, in welcher Beziehung die Geschwindigkeit des Wassers in dem Schlämmraume zu dem Stand des Wassers in dem Druckmesser steht. Die Geschwindigkeit ist gleich der Ausflussmenge in einer Secunde, dividirt durch den Quadratinhalt des Querschnittes des Schlämmraumes. Um letzteren zu bestimmen, macht man etwas oberhalb *C* (Fig. 24) mit einem Diamanten eine Marke und lässt (nachdem alle Luft ausgetrieben) das Wasser bis zu dieser Stelle einfliessen. Alsdann lässt man aus einer Bürette 50 ccm Wasser hinzufliessen und misst den Höhenunterschied im

Schlämmraume mittelst eines angelegten Massstabes oder besser durch ein Kathetometer. Indem man mit dieser Höhe dividirt in die zugegossenen 50 ccm, erhält man den Quadratinhalt des mittleren Querschnittes des Schlämmraumes.

Die zu schlämmende Substanz bedarf einer Vorbereitung, ehe sie in den Schlämmtrichter kommt. Man verwendet etwa 30 g, welche man feingepulvert längere Zeit mit Wasser kocht, so dass sich die einzelnen Bestandtheile (z. B. Thon und Sand) völlig von einander trennen. Enthält die Probe organische Substanz (Humus), so wird sie vorher zur Zerstörung derselben geglüht. Bei Sandboden geht dies ohne Bedenken; bei Thonboden dagegen ist es vorzuziehen, die Probe wenigstens 1 Stunde lang mit Wasser zu kochen, dem 1—2% Alkalihydrat zugesetzt sind. Kalkhaltige Bodenarten müssen ausserdem mit verdünnter kalter Salzsäure behandelt werden, um die kohlensauren Erden, die häufig kleinere Trümmer verkitten, zu entfernen. Nach beendeter Kohlensäureentwickelung muss die Salzsäure völlig ausgewaschen werden. Die mit Wasser 1 Stunde unter Umrühren und Ersatz des verdampften Wassers gekochte Probe (ca. 25—50 g mit 200—300 ccm Wasser) wird mit Wasser auf ein kleines Sieb gegossen, dessen Maschenquadrate von 0,2 mm Seite sind.

Die durch das Sieb gegangene trübe Flüssigkeit lässt man in einem niedrigen Gefässe einige Stunden stehen, giesst die Flüssigkeit in ein Becherglas und bringt nur den Bodensatz in den Schlämmtrichter. Man darf hierbei nur soviel Wasser anwenden, dass das Niveau eben den eigentlichen Schlämmraum bei *C* erreicht. Während des Einspülens der Probe lässt man durch geringes Oeffnen des Hahnes Wasser zufliessen, aber nicht mehr als nöthig ist, um ein Festsetzen der Körner in der Spitze des Trichters zu verhindern.

Hierauf lässt man das Wasser sehr langsam in dem cylindrischen Theile steigen. Wendet man z. B. eine anfängliche Geschwindigkeit von 0,2 mm an, so darf der 10 cm hohe Schlämmraum sich erst in 500 Secunden mit Wasser vollständig füllen. Man setzt nun das Ausflussrohr auf, regulirt, sobald das Wasser aus letzterem zu fliessen beginnt, den Wasserzufluss genau und lässt (ohne Unterbrechung) die verschiedenen Geschwindigkeiten, die man anwenden will, nach einander wirken. Man erhält so in den verschiedenen der Reihe nach untergestellten Bechergläsern die gewünschte Anzahl von Gruppen von bestimmter Körnergrösse. Für Geschwindigkeiten unter 0,5 mm lässt man zum Abschlämmen jeder Körnergruppe 3 Liter, bei höheren Geschwindigkeiten 4, resp. 5 Liter durch den Schlämmtrichter gehen. In die Druckröhre gelangte Schaumblasen, welche das Ablesen erschweren, entfernt man durch wiederholtes kräftiges Hineinblasen in die Röhre. Die Bechergläser mit den abgeschlämmten Flüssigkeiten lässt man bis zur vollkommenen Klärung ruhig stehen; als-

dann zieht man die klare Flüssigkeit mit einem Heber ab, und spült den Rückstand in eine kleine Porzellanschale, wo man ihn trocknet und wägt. Die feinsten abschlämmbaren Theilchen bestimmt man, da ihr völliges Absetzen zu lange dauert, aus der Differenz. Oder man setzt dem Wasser 1—2% anderthalbfach kohlensaures Ammoniak zu, worauf die Klärung in einigen Stunden erfolgt. —

Bei dem anfänglichen Durchtreiben der mit Wasser gekochten Probe durch ein Sieb von 0,2 mm Maschenweite bleibt auf dem Siebe ein aus groben Sand und Steinchen bestehender Rückstand. Derselbe wird in eine Porzellanschale gespült, decantirt, bei 120° getrocknet und gewogen.

Bei einer Stromgeschwindigkeit von 0,2 mm pro Secunde werden die feinen Theilchen bis 0,01 mm Korngrösse abgeschlämmt.

Stromgeschwindigkeit von 0,5 mm pro Sec. Schlämmproduct: Staubfeine Theilchen von 0,01—0,02 mm Korngrösse. (Schluff.)

Stromgeschwindigkeit von 2 mm pro Sec. Schlämmproduct: Staubsand von 0,02—0,05 mm Korngrösse.

Der im Schlämmtrichter bleibende Rückstand wird in eine Schale gespült. Er ist Feinsand von 0,05—0,2 mm Korngrösse.

Alle Theile werden für sich bei 120° getrocknet und gewogen und die feinsten Theilchen durch Differenz bestimmt.

Die Maassanalyse.

A. Die in der Technik gebräuchlichen Indicatoren.

Allgemeines.

Lackmus in der Form von Lackmustinctur und Lackmuspapier nimmt nach wie vor den ersten Rang unter den in Fabriklaboratorien gebräuchlichen Indicatoren ein. In der That lässt dieser Farbstoff bei richtiger Bereitung der Tinctur und des Papieres an Empfindlichkeit und allgemeiner Anwendbarkeit wenig zu wünschen übrig. Man kann ihn (zum Unterschiede von Methylorange) in heisser Flüssigkeit ebensogut anwenden als in kalter; trübe Flüssigkeiten lassen sich mit ihm in der Regel ebensogut titriren, wie helle, wenn man den Farbstoff in der Form des Lackmuspapieres anwendet; auch bei kohlensäureentbindender Flüssigkeit ist Lackmuspapier vollkommen zu gebrauchen, da die das Papier momentan weinroth färbende Kohlensäure sich gleich wieder verflüchtigt und auf diese Weise die Endreaction (das Eintreten der zwiebelrothen Färbung) scharf erkennen lässt. Ganz allgemein wird desshalb Lackmuspapier angewendet, um z. B. Soda in kalter Lösung zu titriren.

Dagegen giebt es natürlicherweise Ausnahmefälle, in welchen die Anwendung der bekannteren übrigen Indicatoren (wie Corallin, Phenolphtaleïn, Fluoresceïn) entschieden vorzuziehen ist. In den folgenden Abschnitten werden derartige Fälle öfters verzeichnet sein.

In jüngster Zeit hat sich neben Lackmus das von Lunge empfohlene Methyl-Orange in der Technik einzubürgern begonnen. Seine Unempfindlichkeit gegen freie Kohlensäure ist ein ausserordentlicher Vortheil; es lässt sich für farblose und kalte alkalische Flüssigkeiten kein bequemerer Indicator denken. Diesen Vorzügen steht sein Preis nicht hindernd entgegen, da das Methyl-Orange in ausserordentlicher Verdünnung angewendet wird.

1. Lackmus.

a) Lackmustinctur. Der Farbstoff wird mit kaltem (oder auch lauem) Wasser ausgezogen und der erhaltene tiefblaue Auszug so lange mit der zum Titriren verwendeten Schwefelsäure versetzt, bis die Flüssigkeit dunkelrothviolett geworden ist. Das richtige Treffen dieses Punktes ist Sache der Uebung, welche aber von den mit der Bereitung der Tinctur betrauten Titrirjungen rasch erlangt ist. Am sichersten überzeugt man sich von der richtigen Färbung, wenn man etwas Tinctur im Reagensglase mit Wasser stark verdünnt. Die Flüssigkeit muss hierbei eine schon mehr rothe, als rothviolette, etwa an Kirschensaft erinnernde Färbung zeigen.

Stutzer[1]) empfiehlt zur Herstellung einer ganz besonders empfindlichen Lackmustinctur wie folgt zu verfahren. Käufliches Lackmus wird getrocknet, fein gemahlen und der Farbstoff mit kaltem Wasser ausgezogen. Die vereinigten Auszüge werden filtrirt, auf dem Wasserbade auf ungefähr $^1/_4$ des ursprünglichen Volumens eingedampft, mit etwas reinem gesiebtem Sand versetzt, soviel Salzsäure zugegossen, dass die Flüssigkeit schwach sauer ist und dann das Ganze zur Trockne verdampft. Den trocknen Rückstand digerirt man wiederholt mit 80—85 % Alkohol, bis nichts Wesentliches mehr von dem Farbstoffe gelöst wird, entfernt die alkoholischen Filtrate und trocknet den aus Lackmus und Sand bestehenden Rückstande auf dem Wasserbade ein. Zum Gebrauch werden kleinere Portionen desselben mit wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak heiss extrahirt. Man giesst vom Sand ab und bringt die Flüssigkeit in hohe cylinderförmige Gläser, in welchen sich binnen 24 Stunden die in der Flüssigkeit suspendirten festen Theilchen vollständig absetzen und kann hierdurch das äusserst schwierig ausführbare Filtriren einer concentrirten trüben Lackmuslösung vollständig umgangen werden. Nach Bedarf füllt man einen Theil der geklärten Lösung in ein kleines cylinderförmiges Glas, neutralisirt durch Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure, resp. Ammoniak möglichst genau, so dass die Flüssigkeit noch deutlich blau ist, jedoch 3—4 Tropfen mit 25 ccm destillirtem Wasser vermischt dieses in kurzer Zeit (in Folge des Kohlensäuregehaltes des Wassers) zwiebelroth färben. Man entnimmt die Lackmuslösung beim Titriren von Flüssigkeiten aus dem kleinen Cylinder am besten mit einem Glasröhrchen, welches man in die Flüssigkeit eintaucht und dessen obere Oeffnung man beim Herausnehmen mit dem Finger schliesst.

Die hier beschriebene Bereitung der Lackmustinctur entfernt alle die Schärfe der Reaction beeinträchtigenden verunreinigenden Farbstoffe, welche

[1]) Gef. Privatmittheilung.

ausser dem eigentlichen blauen Lackmusfarbstoffe (dem sogen. Azolitmin) in dem käuflichen Lackmus vorkommen. Das salzsaure Azolitmin ist in Wasser und Alkohol unlöslich und kann hierdurch von den anderen Farbstoffen getrennt werden. Titrirt man unter Anwendung der auf diese Weise bereiteten Lackmustinctur, so tritt die zwiebelrothe Färbung plötzlich und scharf ohne vorausgehende Zwischentöne ein. Es ist desshalb der Gebrauch dieser reinen Lackmustinctur sehr zu empfehlen. Da ihre Darstellung immerhin eine etwas umständliche ist, so nimmt man möglichst grosse Mengen auf einmal in Angriff. Aus dem schliesslich erhaltenen lackmushaltigen Sande kann man jederzeit den einen Farbstoff durch Zusatz ammoniakhaltigen Wassers in Lösung bringen. Natürlich eignet sich diese reine Lackmustinctur mehr für den Gebrauch bei wissenschaftlichen Analysen, in Versuchsstationen, Handelslaboratorien oder im Laboratorium des Fabrikchemikers, weniger aber für die täglichen Controlanalysen der Fabriken, welche zu grosse Mengen Lackmus verbrauchen würden[1]).

b) Lackmuspapier. Zur Bereitung desselben benutzt man die nach S. 93 oben hergestellte Lackmustinctur. Wesentlich ist ausser der Anwendung dieser durch Schwefelsäurezusatz empfindlich gemachten Tinctur die Wahl eines geeigneten Papiers. Filtrirpapier oder sonstiges „fliessendes“ Papier darf nicht benutzt werden. Am besten wendet man feines Briefpapier von jener Sorte, welche unter dem Namen „papier vergé“ im Handel vorkommt, hierzu an. Man legt das Briefpapier in Form halber Bogen in die in einer Porzellanschale befindliche Tinctur, wobei man durch Umwenden der Bogen Sorge trägt, dass beide Seiten des Papieres gleichmässig mit dem Farbstoffe durchtränkt werden. Alsdann nimmt man die Bogen nach einiger Zeit heraus, lässt sie abtropfen, schleudert event. noch in der Hand aus und hängt das Papier auf im Zimmer gespannte Bindfaden zum Trocknen.

Man erhält auf diese Weise ein äusserst empfindliches hellblau-violettes Lackmuspapier, welches man in Form der halben Bogen in geeigneten Couverts aufhebt. Für den Gebrauch schneidet man es in passende, nicht zu schmale Streifen von etwa 6 cm Länge und 3 cm Breite) und hebt dieselben in einem mit einem Porzellandeckel bedeckten kleinen Kelch- oder Becherglase *L* oder in einem hölzernen Schiebkästchen auf. Directes Liegen in der meist unreinen Fabrik- oder Laboratoriumsatmosphäre muss vermieden werden.

---

[1]) Es darf nicht unberücksichtigt bleiben, dass bei Herstellung der reinen Lackmustinctur nach Stutzer verhältnissmässig grosse Mengen Farbstoff verloren gehen. In Fabrik-Laboratorien, wo man jährlich oft 100—150 Kilo Lackmus als Tinctur verbraucht, kommt dieser Umstand natürlich weit mehr in Betracht als in wissenschaftl. Laboratorien.

Betont sei hier nochmals, dass nur ein auf diese Weise bereitetes Lackmuspapier wirklich empfindlich ist. Die aus der Tinctur feucht herausgezogenen Briefbogen müssen eher röthlich, als violett gefärbt erscheinen. Sie nehmen beim Trocknen trotzdem eine blauviolette Färbung an, während violettes Papier beim Trocknen viel zu blau wird.

2. Methyl-Orange.[1])

Die wässerige Lösung dieses rothen Farbstoffes wird durch Alkalien gelb gefärbt. Eine Spur freier Mineralsäure verwandelt diese gelbe Färbung in ein hübsches Nelkenroth. Freie Kohlensäure alterirt die gelbe Färbung der alkalischen Flüssigkeit nicht.

Man darf das Methyl-Orange nicht in warmer, sondern nur in kalter Lösung und nur in geringer Menge anwenden. Ich löse 1 g in 1 l Wasser und nehme von dieser Lösung mittelst eines mässig dicken Glasstabes etwa 4 Tropfen für 100 ccm Flüssigkeit. Unter allen Umständen darf die Flüssigkeit nur eben schwach, aber deutlich gelb gefärbt erscheinen. Nimmt man mehr, so werden die Resultate weniger genau.

Man titrirt mit Methyl-Orange am besten in einer Porzellanschale, oder in einer Porzellantasse, deren weisse Farbe das Eintreten der schwach nelkenrothen Färbung scharf beobachten lässt.

Mit 10 Gramm Methyl-Orange, welche 30—40 Pf. kosten, kann man etwa 30 000 Titrationen machen. Desshalb kommt das Methyl-Orange trotz seines an und für sich höheren Preises billiger als jeder andere Indicator zu stehen.

3. Corallin.

Der rothe in Wasser gelöste und mit Salzsäure neutralisirte Farbstoff wird durch überschüssige Säure gelb, welche Färbung durch Alkali wieder in Roth verwandelt wird. Man wendet Corallin vielfach an Stelle von Lackmus oder Phenolphtaleïn (bei Bestimmung der Kohlensäure der Luft und des Wassers nach Pettenkofer u. dgl.) an. 100 g Corallin kosten ca. 90 Pf.

Auch in Form von Corallinpapier (namentlich zur Prüfung auf Alkalien, als Ersatz des rothen Lackmuspapieres) wird dieser Indicator angewendet. 1—1,3 g käufliches Corallin wird in wenig Alkohol gelöst und die Lösung auf 1 l mit Wasser verdünnt; hiermit wird Filtrirpapier (resp. das für Lackmuspapier — S. 94 — angewendete Briefpapier) getränkt. Das erhaltene rothgelbe Papier dient zur Reaction auf Alkalien,

[1]) Dimethylanilinorange, früher unter dem Namen Poirrier's Orange III bekannt.

welche es stark roth färben. Ein Corallinpapier für Säuren erhält man, indem man obige Corallinlösung mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt. Das hiermit getränkte röthliche Papier wird durch Säuren gelb gefärbt.

4. Phenolphtaleïn.

Man wendet diesen grauen Farbstoff in alkoholischer Lösung (1:30) an. Alkalien färben ihn violettroth, durch Säuren (auch freie Kohlensäure) wird er entfärbt.

Das Phenolphtaleïn leistet in nicht seltenen Fällen gute Dienste, so beispielsweise bei der Kohlensäurebestimmung der Luft und des Wassers, wo das überschüssige Kalkwasser unter Zusatz dieses Farbstoffes mit Oxalsäure bis zum Verschwinden der violettrothen Färbung zurücktitrirt wird. In den belgischen und französischen Zuckerfabriken prüft man den Kalkgehalt des Dünn- und Dicksaftes dadurch, dass man in eine graduirte Glasröhre ein gewisses Volumen des Saftes einfüllt und nun aus einer Tropfflasche so lange eine mit Phenolphtaleïn versetzte titrirte Schwefelsäure hinzutropfen lässt, bis die anfangs entstandene rothviolette Färbung beim Schütteln eben verschwindet. Auch bei der Prüfung des Essigs (durch die Zollbehörden u. s. w.) wird Phenolphtaleïn angewendet.

5. Fluoresceïn.

Ziegelrother Farbstoff, welcher sich in verdünntem Ammoniak zu einer im durchfallenden Lichte röthlichen, im reflectirten Lichte grün fluorescirenden Flüssigkeit löst.

Das Fluoresceïn kann man mit Vortheil bei Flüssigkeiten anwenden, deren Färbung den Gebrauch sonstiger Indicatoren erschwert oder unmöglich macht. Man löst einige Körnchen des Farbstoffes in etwas Alkohol und verdünnt stark mit Wasser. Die zu prüfende mehr oder weniger stark gefärbte Flüssigkeit (wie Gaswasser u. dgl.) wird stark in einem Becherglase (mit etwa 2 l Wasser) verdünnt und in die so erhaltene helle Flüssigkeit so lange von dem Indicator zugesetzt, bis die grüne Fluorescenz deutlich sichtbar ist. Nun setzt man titrirte Schwefelsäure hinzu, bis beim Herabsehen in das Becherglas von oben die grüne Fluorescenz plötzlich verschwindet und einer gelblichen Färbung der Flüssigkeit Platz macht.

6. Phenacetolin.

Dieser Farbstoff dient zur Bestimmung von Aetzkali (auch Erdalkalien) neben Carbonat. Er löst sich in Aetzalkalien mit blassgelber Farbe, mit kohlensauren Alkalien geht er eine tiefrothe Verbindung ein. Man setzt von der alkoholischen Lösung des Farbstoffes so viel der zu titrirenden

Flüssigkeit hinzu, dass dieselbe blassgelb gefärbt wird. Die richtige (nicht zu grosse, aber auch nicht allzu kleine) zuzusetzende Menge des Farbstoffes ist Sache der Uebung. Man titrirt mit Schwefelsäure. Sobald alles Aetzalkali gesättigt ist, wird die Farbe rosa, dann tiefroth. Man liest nun die für das Aetzalkali verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter ab. Alsdann setzt man von Neuem Säure hinzu, bis die rothe Farbe plötzlich in Goldgelb übergeht. Die nunmehr verbrauchten ccm entsprechen dem vorhandenen kohlensauren Alkali.

7. Cochenilletinctur.

3 g Cochenille werden mit einer Mischung von 400 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol ausgezogen. Der gelbrothe (sauer reagirende) Auszug geht durch Alkalien und Erdalkalien in Violett über und umgekehrt findet dieser Farbenwechsel beim Titriren mit Säuren aus Violett in Gelbroth Statt.

Die Cochenilletinctur findet hauptsächlich zur Titration der kohlensauren Erden, welche sie im Gegensatze zu Lackmus deutlich zu bestimmen gestattet, Anwendung (Bestimmung des kohlensauren Kalkes im Wasser u. dgl.). Kohlensäure stört nicht so sehr wie bei Lackmustinctur. Man kann kalt oder (besser) warm titriren. In beiden Fällen kommt (gerade wie bei Lackmus) die durch den Säurezusatz schon verschwundene violette Farbe wiederholt wieder zum Vorschein, bis schliesslich das Gelbroth sich hält. Man titrirt in einer Porzellanschale oder Porzellantasse, wobei man (bei Prüfung der Alkalien und Erdalkalien durch Säure) das Unsichtbarwerden der Einfallstelle als Ende annimmt. Oder man titrirt die sehr verdünnte Lösung in einem Becherglase und nimmt die gelbrothe Färbung ohne Stich ins Violette als Endreaction.

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY

Dass der gelbrothe (Carminsäure-) Auszug der Cochenille sauer reagirt, schadet nichts bei Bestimmung von alkalischen Bestandtheilen durch Säuren. Hat man aber umgekehrt Säuren durch Alkalien zu titriren, so färbt man zuerst die Cochenilletinctur durch Eintauchen eines mit Ammoniak befeuchteten und abgeschleuderten Glasstabes violett. Das Eintreten derselben violetten Farbe bezeichnet das Ende der Reaction.

8. Curcumapapier.

Der gepulverte Farbstoff wird mit kaltem Weingeist ausgezogen und die erhaltene Tinctur in einen flachen Teller gegossen. Man schneidet nun vollkommen weisses, nicht zu dünnes Filtrirpapier von lockerer Consistenz in schmale Streifen, zieht letztere durch die Lösung, lässt abtropfen und in einem dunklen Zimmer auf gespannten Bindfäden trocknen. Man bewahrt die trockenen gelben Streifen vor Licht geschützt in geschlossenen Couverten auf.

9. Hämatoxylinpapier.

Blauholz in massiven Stücken (nicht das im Handel vorkommende gemahlene Product) wird, nachdem die äusseren Schichten abgehobelt sind, mit Weingeist ausgezogen. Der Farbstoff wird durch Säuren gelb, durch Alkalien blau, resp. blauschwarz. Das zur Aufnahme des Farbstoffes bestimmte Papier wird zuvor mit Salzsäure und destillirtem Wasser von den geringen Mengen kohlensauren Kalkes befreit, welche bei der Empfindlichkeit des Farbstoffes ein Blaufärben des Papieres verursachen würden. Hämatoxylinpapier ist ein empfindliches Reagens auf Ammoniak. Es muss wegen seiner Empfindlichkeit durchaus unter Luftabschluss aufgehoben werden.

B. Die in der Technik gebräuchlichen titrirten Lösungen.

Allgemeines.

Sehr häufig nimmt man von der Herstellung eigentlicher Normallösungen, d. h. solcher Lösungen, welche genau ihr Aequivalentgewicht in Grammen pro 1 l enthalten, Abstand und begnügt sich mit titrirten Lösungen beliebiger Gewichtsmengen Substanz.

Die titrirten Lösungen, welche für die tägliche Controle bestimmt sind, werden stets in grösseren Mengen hergestellt und in grossen Flaschen von mehreren Litern Inhalt oder in den bekannten Schwefelsäureballons von 25—50 l Inhalt oder in mit Blei ausgefütterten grossen mit Ausflusshahn versehenen Holzreservoirs aufbewahrt. Letztere beiden Aufbewahrungsarten finden hauptsächlich für die titrirte Schwefelsäure, — die weitaus wichtigste und am häufigsten gebrauchte aller Lösungen — Anwendung.

Erwähnt sei hier noch, dass zur grösseren Bequemlichkeit der Titrirenden auch häufig das mit dem betreffenden Indicator bereits gefärbte Wasser in mit Blei ausgekleideten Holzkästen aufbewahrt und von da mittelst eines Ausflusshahnes entnommen wird.

1. Titrirte Schwefelsäure.

a) Die Herstellung der gewöhnlichen „Fabriksäure."

Man kann zur Bereitung dieser Säure, welche für die überaus häufigen täglichen Titrationen der chemischen Fabriken dient, die Concentration so wählen, dass eine Normallösung resultirt, von welcher 1 ccm genau 0,053 kohlensauren Natron entspricht. Viel bequemer aber ist es, eine Säure herzustellen, von welcher 100 ccm genau 10 g kohlensauren Natron ent-

sprechen. Man löst alsdann bei Ermittlung der Sodatiter 5 g Soda auf und findet durch einfache Multiplication der hierfür verbrauchten Cubikcentimeter Säure mit 2 den Titer der Soda.

Angenommen nun, man wolle ca. 50 l dieser Säure darstellen, so vermische man 50 l destillirtes Wasser[1]) mit 2877 ccm conc. Schwefelsäure des Handels (von ca. 1,82 spec. Gew.) und prüfe die gut durchgemischte Flüssigkeit so lange mit je 5 g reinen kohlensauren Natron, bis hierfür genau 50 ccm Säure verbraucht werden.

Hat man statt 50 ccm Säure weniger, z. B. nur 49,8 ccm gebraucht, so müssen 50 l der Säure mit $0{,}2 \times 1000 = 200$ ccm Wasser noch verdünnt werden. Hat man umgekehrt mehr, (z. B. 50,2 ccm verbraucht, so multiplicirt man die angewendeten 2877 cm Säure mit $\frac{50{,}2}{50}$. Dies giebt 2888,5 ccm, welche man statt der 2877 ccm hätte anwenden sollen. Folglich hat man noch $2888{,}5 - 2877 = 11{,}5$ ccm conc. Schwefelsäure der Flüssigkeit hinzuzusetzen. Man prüft nach dem erneuten Zusatz von Wasser, resp. Säure von Neuem mit 5 g kohlensauren Natron, bis hierfür genau 50 ccm Säure verbraucht werden.

Die Herstellung der titrirten Schwefelsäure nach dieser Methode bietet bei einiger Uebung keinerlei Schwierigkeiten. Die Herstellung ist Sache des ältesten Laboratoriumstitrirjungen, welcher in dieser Operation — einschliesslich der Berechnungen der noch nöthigen Zusätze an Wasser, resp. Säure — nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung vollkommen bewandert zu sein pflegt. Selbstverständlich bleibt es trotzdem Pflicht des Chemikers, von Zeit zu Zeit die Richtigkeit der Lösungen zu controliren.

b) Die Darstellung von $^1/_2$ Normalschwefelsäure.[2])

Man verdünnt ca. 30 g concentrirte reine Schwefelsäure mit Wasser zu 1 l, lässt die Flüssigkeit auf $17^1/_2{}^0$ C. erkalten und stellt den Titer folgendermaassen fest:

20 ccm der Schwefelsäure lässt man in eine Porzellanschale fliessen, fügt einige Tropfen Corallin oder Cochenillelösung hinzu und titrirt mit einer kohlensäurefreien Natronlauge, welche im Liter ungefähr 20 g Natronhydrat enthält; die verbrauchten ccm dieser Natronlauge werden notirt. Man pipettirt jetzt 50 ccm einer titrirten Lösung von kohlensaurem Natron (siehe unten) in ein Kochfläschchen färbt mit Corallin und setzt eine abgemessene überschüssige Menge (etwa 30 ccm) der zu bestimmenden

---

[1]) Derartige grössere Mengen destillirten Wassers werden in Fabriken sehr leicht von im Laboratorium aufgestellten Dampfcondensationsvorrichtungen geliefert.

[2]) P. Wagner, Lehrbuch der Düngerfabr. 1877, 173.

Schwefelsäure hinzu, erhitzt zum Kochen und titrirt mit der vorhin angewendeten Natronlauge bis zur Rothfärbung.

Nachdem durch mehrmalige Wiederholung des Versuches die Resultate sichergestellt sind, geschieht die Berechnung des Schwefelsäuretiters nach folgendem

Beispiel: Angenommen, man habe 21,4 ccm Natronlauge zur Sättigung von 20 ccm Schwefelsäure verbraucht, es seien ferner den 50 ccm der titrirten Lösung von kohlensaurem Natron 30 ccm Schwefelsäure zugesetzt und zum Rücktitriren der überschüssigen Schwefelsäure 9 ccm Natronlauge verbraucht, so entsprechen diese 9 ccm Natronlauge:

$$21{,}4 : 20 = 9 : x,\ x = 8{,}41$$

8,41 ccm Schwefelsäure, welche von den 30 ccm Säure in Abzug zu bringen sind.

50 ccm der titrirten kohlensauren Natronlösung sind mithin durch

$$30 \text{ minus } 8{,}41 = 21{,}59$$

21,59 ccm Schwefelsäure gesättigt worden. Angenommen, in 50 ccm der titrirten kohlensauren Natronlösung seien 0,650 g Na_2CO_3 enthalten, so berechnen sich daraus

$$106 : 80 = 0{,}65 : x,\ x = 0{,}4906$$

0,4906 g SO_3, welche in 21,59 ccm der Schwefelsäure enthalten sind. Um nun die Schwefelsäure auf $^1/_2$ Normalsäure, (welche in 20 ccm = 0,400 g SO_3 enthält) zu bringen, sind je 21,59 ccm derselben auf

$$0{,}40 : 20 = 0{,}4906 : x,\ x = 24{,}53$$

24,53 ccm mit Wasser zu verdünnen, oder man hat auf 1 l der Säure 136,2 ccm Wasser hinzuzufügen.

Mit der nach dieser Rechnung verdünnten Säure wird eine abermalige Titration in oben beschriebener Weise vorgenommen, eventuell durch Wasser und Säurezusatz der Titer der Schwefelsäure so gestellt, dass 20 ccm genau 0,400 g SO_3 enthalten.

2. Titrirte Natronlauge ($^1/_4$ Normalnatron).

Circa 11 g reines kohlensäurefreies Natronhydrat werden in 1 l destillirtem Wasser gelöst.

Zur Titerstellung bringt man 20 ccm $^1/_2$ Normalschwefelsäure in eine Porzellanschale, fügt einige Tropfen Corallinlösung hinzu und titrirt mit der auf eine Temperatur von $17^1/_2°$ gebrachten Natronlauge bis zur Rothfärbung. Die Natronlauge verdünnt man dann so weit mit destillirten Wasser, dass 40 ccm derselben genau 20 ccm der $^1/_2$ Normalschwefelsäure entsprechen.

Beispiel: Waren zur Sättigung von 20 ccm Schwefelsäure 38,5 ccm

Natronlauge erforderlich, so sind je 38,5 ccm Natronlauge mit 40 minus 38,5 = 1,5 ccm Wasser, oder 1000 ccm Natronlauge mit

$$38{,}5 : 1{,}5 = 1000 : x, \quad x = 39{,}0$$

39,0 ccm Wasser zu verdünnen.

Durch mehrmalige Wiederholung der Titration ist die Natronlauge auf die Richtigkeit ihres Titers zu prüfen, eventuell durch Wasser oder Natronzusatz zu corrigiren.

Die Natronlauge ist vor Kohlensäure geschützt aufzubewahren.

3. Titrirte Lösung von kohlensaurem Natron zur Titerstellung der Schwefelsäure.

13,2 bis 13,5 g wasserfreies, reines kohlensaures Natron werden in 1 l Wasser gelöst. 50 ccm dieser Lösung werden in eine mit Deckel gewogene, halbkugelige Platinschale gebracht, im Wasserbade verdampft, bei allmählich gesteigerter Temperatur im Luftbade getrocknet, darauf vorsichtig über der Flamme, schliesslich bis zum starken Glühen erhitzt. Man lässt im Exsiccator erkalten, wägt rasch, glüht nochmals, lässt erkalten und wägt wieder.

Der Versuch wird noch zweimal mit je 50 ccm der Lösung wiederholt und das Mittel aus den drei Versuchen, falls ihre Resultate genügend übereinstimmen, als der Titer der Lösung notirt.

4. Nicht normale Schwefelsäure und Barythydrat.

Da die Herstellung von $^1/_2$ oder $^1/_4$ Normallösungen immer umständlich und zeitraubend ist, auch der Titer mit der Zeit leicht eine kleine Veränderung zeigt, welche eine besondere Correctur der Normalflüssigkeit erfordert, zieht man es in der Praxis, wie schon erwähnt, meist vor, mit nicht normalen Flüssigkeiten zu arbeiten. Die kleine, nach Beendigung der Analyse auszuführende Rechnung lässt sich durch einmalige Berechnung der Factoren noch bedeutend vereinfachen. An Stelle der Natronlauge nimmt man jetzt auch häufig Barythydrat und lässt in der That diese Methode, was Genauigkeit anbelangt, bei der Anwendung von Lackmustinctur als Indicator[1]) nichts zu wünschen übrig. Man verfährt dabei folgendermaassen:

a) Bereitung der Schwefelsäure. 200 g concentrirte Schwefelsäure (80%) werden mit destillirtem Wasser zu 10 l verdünnt. Nach dem Erkalten auf $17^1/_2°$ ermittelt man den Gehalt an Schwefelsäure mit einer

[1]) Wendet man Corallin als Indicator an, so ist $^1/_4$ Normalnatron dem Barythydrat vorzuziehen.

titrirten Lösung von kohlensaurem Natron (3) genau wie dies bei der Normalschwefelsäure (1) angegeben.

Beispiel; Angenommen, man habe eine Lösung von kohlensaurem Natron angewandt, die im Liter 13,5 g Na_2CO_3 also in 50 ccm 0,675 g Na_2CO_3 enthält und für diese 50 ccm kohlensauren Natrons 32,3 ccm Schwefelsäure gebraucht, um die Neutralisation herbeizuführen. Dann entspricht 1 ccm Schwefelsäure

$$32{,}3 : 0{,}675 = 1 : x, \quad x = 0{,}0209$$

0,0209 g Na_2CO_3 oder für Stickstoff berechnet:

$$Na_2CO_3\ (106) : N_2\ (28) = 0{,}0209 : x, \quad x = 0{,}0055208$$

0,0055208 g Stickstoff.

b) Bereitung des Barythydrats. 400 g Aetzbaryt werden zu 10 l gelöst, die Lösung erkalten gelassen und der Gehalt an Aetzbaryt durch Titration mit Schwefelsäure unter Zusatz von Lackmustinctur bestimmt.

Beispiel. Angenommen, es wären zur Neutralisation von 22 ccm Schwefelsäure 36 ccm Barythydrat verwendet worden. 1 ccm Schwefelsäure entsprach, wie oben gefunden 0,0055208 g N, also entsprechen 20 ccm 0,110416 g N; folglich

$$36 : 0{,}110416 = 1 : x; \quad x = 0{,}003067$$

Also 1 ccm Barythydrat = 0,003067 g N.

Nach Stutzer[1]) verfährt man bei der Bereitung von Barytwasser wie folgt. 35 g Aetzbaryt und 5 g Chlorbarium werden zu einem Liter gelöst. Beim Filtriren des Barytwassers beobachte man, um dasselbe ganz klar zu erhalten, folgende Vorsichtsmaassregeln: Die zum Aufbewahren der Titerflüssigkeit dienende Flasche wird mit stark verdünnter Salzsäure ausgespült, auf dem Boden der Flasche eine fingerdicke Schicht Petroleum gegossen, dann in den Hals ein Glastrichter gesetzt, dessen Rohr bis zur Petroleumschicht verlängert ist, in den Trichter ein an den Wänden dicht anliegendes glattes Filter gebracht, in welches nach dem Anfeuchten mit destillirtem Wasser ebenfalls etwas Petroleum gegossen wird. Die Flasche mit dem zu filtrirenden Barytwasser setzt man höher als die den Trichter tragende und bringt aus der ersteren mittelst eines Hebers, an welchem man durch einen Schraubenhahn den Zufluss reguliren kann, das Barytwasser aufs Filter. Die filtrirte Flüssigkeit wird, ohne sie viel mit Luft in Berührung zu bringen, geschüttelt, indem man sie in starke rotirende Bewegung versetzt.

---

[1]) Gef. Privatmittheilung.

5. Silberlösung.

Dieselbe wird in der Technik sehr häufig gebraucht, da die Aufgabe, einen (meist relativ geringen) Chlorgehalt irgend einer Substanz zu bestimmen, ausserordentlich oft vorkommt. So bestimmt man den Chlornatriumgehalt der calcinirten, kaustischen und Krystallsoda und der Mutterlaugen letzterer; des Chilisalpeters, des Trinkwassers, des Speisenwassers der Dampfkesseln, des Sulfates, des Stein- und Kochsalzes, der Salzsoolen u. s. w., u. s. w.

Man giebt sich niemals die Mühe, eine $^1/_{10}$ Normalsilberlösung herzustellen, sondern man löst eine gewisse, nicht zu grosse Menge (etwa 4—5 g salpetersaures Silberoxyd pro Liter) auf und bestimmt ihren Titer mit einer Lösung von etwa 6 g chemisch reinem Chlornatrium in 1 Liter Wasser. Man pipettirt 10 ccm der letzteren in ein Kelchglas und titrirt nach mässigem Zusatz einer Lösung von gelbem chromsauren Kali. Die Flüssigkeit darf durch letzteres nur eben schwach gelb gefärbt sein, sonst erhält man ungenaue Resultate.

6. Chamäleonlösung.

Sie wird ebenso häufig wie die Silberlösung in technischen Laboratorien und gleich dieser meist nur zur Bestimmung relativ geringer Mengen gebraucht.

Für die Bestimmung des Eisens in der calc. Soda, in Wasser u. dgl. benutzt man eine Chamäleonlösung, welche etwa 1 g im Liter gelöst enthält. Für Bestimmung relativ grösserer Mengen Eisen wendet man eine Lösung von 5 g übermangansaurem Kali im Liter an.

Den Titer stellt man am einfachsten und bequemsten mit chemisch reiner Oxalsäure. Man wägt etwa 3 g Oxalsäure ab, löst sie zu 200 ccm, pipettirt hiervon 20 ccm (= ca. 0,3 g Oxalsäure) in ein Becherglas und verdünnt dieselben mit Wasser auf ein Volumen von ca. $^1/_5$ Liter. Alsdann fügt man unter Umschwenken so lange conc. Schwefelsäure hinzu, bis die Flüssigkeit sich ziemlich stark (auf ca. 70—80°) erhitzt hat. In die warme Lösung lässt man das Chamäleon anfangs langsam, später rascher einfliessen. Die Reaction verläuft, wenn sie einmal im Gange ist, rasch. Sie vollzieht sich nach der Gleichung:

$$5\ (C_2H_2O_4 + 2H_2O) + 2\,MnO_4K + 3SO_4H_2 = 10\,CO_2 + SO_4K_2 + 2SO_4Mn + 18H_2O$$

hieraus folgt, dass 9 Gewichtstheile Oxalsäure genau 8 Gewichtstheilen

reinem Eisen in Bezug auf die Reduction des Chamäleons äquivalent sind[1]).

Das Chamäleon hat an Werth für die Technik sehr gewonnen, seitdem man fand, dass bei Gegenwart eines Manganosalzes (am besten von schwefelsaurem Manganoxydul) das Titriren direct in der salzsauren Lösung sich ausführen lässt (das Nähere siehe im Abschnitte „Eisen").

7. Oxalsäure.

Dieselbe wird entweder als Normallösung (63 g im Liter) oder als Zehntelnormallösung angewendet. Namentlich gebraucht man sie zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft und im Wasser (siehe die betr. Abschnitte).

8. Normalsalpetersäure und Normalsalzsäure

werden in der Technik ebenfalls für gewisse Zwecke angewendet. So kann man beispielsweise den Gehalt an kohlensaurem Kalk im Kalkstein u. dgl. sehr rasch ermitteln, wenn man die gepulverte Substanz in Wasser zertheilt, mit gemessener Normalsalpetersäure oder Normalsalzsäure versetzt, filtrirt und mit einer titrirten Sodalösung zurücktitrirt. Allerdings setzt dies — ebenso wie beim Gebrauche des Scheibler'schen Apparates für denselben Zweck — voraus, dass der Magnesiagehalt des Kalksteines ein so geringer ist, dass er als Kalk verrechnet werden kann.

Für die Titrationen der Soda mit Methylorange als Indicator ziehen Manche die titrirte Salzsäure der titrirten Schwefelsäure vor.

9. Die bei Untersuchung der k. Dünger gebräuchlichen Lösungen.

Die Untersuchung der k. Dünger ist für eine sehr grosse Zahl praktisch thätiger Chemiker von Wichtigkeit. Die Düngerfabrikation wird nicht nur von eigenen Fabriken, sondern auch als Nebenzweig von vielen chemischen Fabriken, welche Schwefelsäure etc. fabriciren, ausgeübt. Es werden desshalb Untersuchungen von Guano, Mineralphosphaten, Superphosphaten u. s. w., Bestimmungen der Phosphorsäure, des Stickstoffs und des Kalis verhältnissmässig häufig an einen Fabrikchemiker herantreten können. Von noch viel grösserer Wichtigkeit sind die Dünger-Untersuchungen

[1]) Die Formel für die Reduction des Chamäleons durch Eisenoxydul heisst bekanntlich:

$$10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O.$$

Es werden also 2 Mol. K Mn O_4 durch 5 Mol. Oxalsäure (630 Gewichtsth.) und durch 10 Mol. Fe SO_4 (= 560 Gewichtsth. Eisen) reducirt. Folglich sind in dieser Beziehung 9 Theile Oxalsäure aequivalent 8 Theilen Eisen.

für die Versuchs-Stationen, zu deren Hauptthätigkeiten die Dünger-Controle gehört. Diejenigen Düngerfabriken, welche sich dieser Controle unterziehen, garantiren gewisse Minimalgehalte ihrer k. Dünger und die Versuchsstationen controliren im Interesse der Mitglieder des betr. landwirthschaftlichen Provinzialverbandes, ob diese garantirten Gehalte wirklich vorhanden sind, wobei gewisse Analysenlatitüden gestattet werden. Auch für die Handelschemiker sind Düngeruntersuchungen von Wichtigkeit. Manche Handelschemiker, wie in Hamburg und anderen Seeplätzen beschäftigen sich fast ausschliesslich mit Düngeruntersuchungen.

Ganz abgesehen von diesen eigentlichen Düngeruntersuchungen sind die Bestimmungen von Phosphorsäure, Kali und Stickstoff so häufig angewendet, dass die hierzu nöthigen Lösungen für jeden Chemiker wichtig sind. Einen Theil dieser Lösungen (wie titrirte Schwefelsäure und Barytwasser) habe ich bereits im Vorgehenden erwähnt.

a) Concentrirte Molybdänlösung.

150 g molybdänsaures Ammoniak werden in einem Liter Wasser unter Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten in 1 Liter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 gegossen. (Nicht umgekehrt die Salpetersäure in die Salzlösung!) Die Lösung wird nach einigen Tagen, wenn nöthig, klar abgehebert und vor Licht geschützt aufbewahrt.

b) Verdünnte Molybdänlösung.

(Waschflüssigkeit)

1 Vol. conc. Molybdänlösung u. 1 Vol. destillirtes Wasser.

c) Magnesia-Mixtur.

110 g Chlormagnesium, 140 g Chlorammonium, 700 ccm Ammoniak (c. 7—8% NH_3) und 1300 ccm Wasser.

d) Essigsaure Natronlösung.

100 g essigsaures Natron, 100 g Essigsäure von 50% werden in Wasser gelöst und zu 1 l verdünnt, wenn nöthig filtrirt.

e) Titrirte Kalkphosphatlösung zur Titerstellung der Uranlösung.

Ungefähr 5,5 g reinen dreibasisch phosphorsauren Kalkes werden in einen Literkolben mit hinreichender Menge Salpetersäure gelöst, mit destillirtem Wasser auf 1 l verdünnt und filtrirt. In dieser Lösung wird der Phosphorsäuregehalt, bis zu absolut übereinstimmenden Resultaten, in je

50 ccm mit ungefähr 130 ccm Molybdänlösung, nach der Molybdänsäuremethode bestimmt und das Resultat als Titer der Lösung angenommen.

Oder man löst 10 g aufgeschlossenen (echten) Peruguano in 1 l Wasser und verfährt wie oben.

f) Titrirte Uranlösung.

I. Normalösung. 100 g feingeriebenes essigsaures Uranoxyd werden unter Zusatz von 15 ccm Essigsäure (50%) in ca. $2^1/_2$ l Wasser gelöst, einige Tage stehen gelassen und filtrirt. Zur Titerstellung werden 50 ccm. der titrirten Kalkphosphatlösung in ein Erlemeyer'sches Kochfläschchen gebracht und 10 ccm essigsaure Natronlösung zugesetzt. Die Titration wird so lange wiederholt, bis die Resultate absolut übereinstimmend sind. Hierauf wird die Uranlösung mit soviel Wasser verdünnt, dass

$$1 \text{ ccm Uran} = 0{,}005 \text{ g } P_2O_5$$

entspricht.

Beispiel. Die titrirte Kalkphosphatlösung enthalte in 50 ccm 0,116 g P_2O_5. Zur Ausfällung dieser Phosphorsäure sind 23,2 cm Uranlösung, von welcher 1 ccm 0,005 g P_2O_5 entspricht, erforderlich. Sind nun von der Uranlösung nur etwa 22,1 ccm verbraucht worden, so ist auf 22,1 ccm dieser Lösung noch 1,1 ccm Wasser zuzufügen, um den normalen Titer zu erhalten.

Beträgt die vorhandene Menge der in eine trockene Flasche genau eingemessenen Uranlösung etwa 2400 ccm, so sind derselben

$$22{,}1 : 1{,}1 = 2400 : x, \; x = 119{,}5$$

119,5 ccm Wasser hinzuzufügen.

Nachdem die so verdünnte Lösung durch nochmalige sorgfältige Titration mit der Kalkphosphatlösung geprüft und der Titer genau als der richtige befunden, entsprechend 0,005 g P_2O_5, bewahrt man die Flasche unter einer dünnen Petroleumschicht, vor Licht geschützt auf. Anderenfalls ist das letzte Verfahren zu wiederholen.

II. Nicht normale Uranlösung. 200 g essigsaures Uranoxyd werden in destillirtem Wasser zu 8 l gelöst, die Lösung filtrirt und mindestens 4 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur, in einem geschwärzten Glase stehen gelassen. Dann wird ein eisenfreies Ammoniak-Superphosphat (aufgeschlossener Peruguano) in der gewöhnlichen Weise gelöst, der Gehalt an Phosphorsäure bis zu übereinstimmenden Resultaten nach der Molybdänsäuremethode bestimmt und andererseits die Lösung mit obiger Uranlösung titrirt.

Beispiel. Der Gehalt der Superphosphatlösung habe nach zwei übereinstimmenden Resultaten ergeben 11,50% lösl. Phosphorsäure. Bei

der Titration von 100 ccm entsprechend 1 g der Lösung wurden bis zum Eintritt der Reaction mit Ferrocyankalium verbraucht 26,4 ccm Uranlösung.

Hiernach entsprechen 26,4 ccm Uranlösung = 0,115 g P_2O_5

oder 1 ccm Uranlösung = 0,004356 g P_2O_5.

Die Berechnung einer Analyse geschieht nun einfach in der Weise, dass bei Anwendung von 1 g Substanz, abgewogen oder in Lösung gemessen, die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter mit dem festgestellten Titer multiplicirt und auf Procente gebracht wird.

g) Concentrirte Lösung von citronensaurem Ammoniak.

100 g krystallisirte Citronensäure werden in einem Halbliterkolben gelöst und mit Ammoniakflüssigkeit genau neutralisirt, darauf bis zur Marke aufgefüllt.

h) Verdünnte Lösung von citronensaurem Ammoniak.

1 Volumen concentrirte Lösung (12) wird mit 2 Volumen destillirtem Wasser vermischt.

i) Bromnatronlauge.

100 g Natronhydrat werden in Wasser gelöst und die Lösung auf 1,25 l verdünnt. Die durch Einsetzen in kaltes Wasser gekühlte Lauge wird mit 25 ccm versetzt, kräftig geschüttelt und wiederum gekühlt. Vor Licht geschützt wird die Bromlauge in gut verschlossener Flasche aufbewahrt.

k) Platinlösung.

Reines trockenes Platinchlorid wird in Wasser gelöst, filtrirt und so verdünnt, dass 100 ccm = 5 g Platin entsprechen.

10. Fehling'sche Lösung.

34,632 g durch Umkrystallisiren gereinigtes Kupfervitriol einerseits und 173 g weinsaures Natronkali nebst 63 g Aetznatron andrerseits werden jedes für sich zu 1 Liter gelöst und getrennt aufbewahrt. Bei Zuckerbestimmungen verwendet man je 25 ccm dieser beiden Flüssigkeiten.

11. Nessler's Reagens.

Diese alkalische Auflösung von Kalium-Quecksilberjodid wird bereitet, indem man 20 g Jodkalium in 50 ccm Wasser löst und unter Erwärmen Quecksilberjodid zusetzt, bis ein Theil ungelöst bleibt. Man verdünnt nach dem Erkalten mit 200 ccm Wasser, lässt eine Zeit lang stehen,

filtrirt und versetzt 200 ccm des Filtrates mit 300 ccm conc. Kalilauge. Sollte die Flüssigkeit hierdurch trübe werden, so filtrirt man sie nochmals.

12. Schaffgot'sche Lösung.

235 ccm kohlensaures Ammoniak und 180 ccm Aetzammoniak von 0,92 sp. Gew. werden zu 1 l verdünnt. Diese Lösung wird bei der so häufigen Bestimmung der Alkalien gebraucht, um die Magnesia ohne Zusatz eines fixen Alkalis vollständig auszufällen.

Anhang: Die Verarbeitung einiger Rückstände.

In den Laboratorien der für die Praxis thätigen Chemiker werden die häufiger gebrauchten Lösungen in grossen Mengen consumirt. Es ist desshalb die Frage der Wiedergewinnung der kostspieligeren Reagentien aus den angesammelten Rückständen von nicht zu unterschätzender pecuniärer Bedeutung.

1. Platinrückstände.[1])

Man reducirt dieselben ganz allgemein mit Soda. Erhitzt man Kaliumplatinchlorid mit Alkohol, Wasser und Soda, so wird das mit dem Chlorkalium verbundene Platinchlorid zersetzt; es bildet sich unter Entweichen von Kohlensäure Chlornatrium und das dabei oxydirte Platin wird durch den Alkohol unter Bildung von Aldehyd, Essigsäure etc. desoxydirt. Es entsteht Platinmohr, der durch Auswaschen mit Wasser und Salzsäure vollkommen gereinigt werden kann.

Man hebt die Platinrückstände in zwei Gefässen getrennt auf, in dem einen die das Kaliumplatinchlorid enthaltenden Filter, in dem anderen die alkoholischen Waschflüssigkeiten, welche Platinchlorid und dessen Verbindungen mit Chlornatrium, Chlormagnesium und Chlorbarium etc. enthalten.

Man beginnt die Wiedergewinnung damit, dass man die alkoholischen Waschflüssigkeiten mit so viel gesättigter wässeriger Lösung von reinem Chlorkalium, als zum Ausfällen des vorhandenen Platins erforderlich ist, versetzt. Man lässt den Niederschlag 24 Stunden absetzen, hebert dann den überstehenden Alkohol ab und spült den Bodensatz mit einem Theil des abgeheberten Alkohols in eine Porzellanschale. Hierzu schüttet man das in den Filtern befindliche Kaliumplatinchlorid und kocht die leeren Filter in einer zweiten Schale einige Male mit Wasser aus, giesst auch

[1]) P. Wagner, „Lehrbuch der Düngerfabrikation“ 1877 S. 191; G. Krause „Die Industrie von Stassfurt und Leopoldshall 1877 S. 113.

diese Auszüge in die Porzellanschale, fügt endlich noch kohlensaures Natron bis zur stark alkalischen Reaction hinzu und lässt die Schale unter öfterem Umrühren 5—10 Stunden auf dem Dampfapparat stehen.

Es hat sich alsdann der Platinmohr gut abgesetzt, während die überstehende Flüssigkeit nur noch schwach gelblich (von organischen Substanzen herrührend) gefärbt ist[1]). Man giesst die Flüssigkeit ab und lässt sie durch ein Filter laufen. Hierauf kocht man den Platinmohr mit Wasser aus, lässt 1—2 Stunden stehen und zieht die klare Flüssigkeit abermals ab. Man kocht jetzt mit Wasser aus, dem ein Drittel Salzsäure zugefügt ist. Alsdann kocht man einmal mit reiner Salzsäure und zweimal mit destillirtem Wasser aus. Schliesslich wird der Mohr auf ein Filter gebracht, und nochmals ausgewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet (bei höherer Temperatur würde das Filter verglimmen).

Zum Lösen des so gereinigten Platinmohres benutzt man ein Königswasser, welches aus 5 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure besteht. Man bringt erstere in eine Spritzflasche und spritzt den Platinmohr vom Filter in eine geräumige Porzellanschale, welche man alsdann auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nun erst wird die Salpetersäure hinzugefügt und zwar tropfenweise. In einer Stunde ist die Lösung beendet. Man lässt sie etwas erkalten, filtrirt sie durch schwedisches Filtrirpapier und verdampft das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade so weit, bis eine mit einem Glasstabe herausgenommene Probe zu erstarren anfängt. Man setzt dann kleine Mengen Salzsäure vorsichtig hinzu, verdampft wieder und wiederholt dies so oft, bis alle Salpetersäure verjagt ist.

Nach dem letzten Eindampfen darf sich kein Geruch nach Chlor oder Salzsäure zeigen. Es bildet sich eine Krystallhaut auf der Oberfläche der Flüssigkeit und das Platinchlorid erstarrt schliesslich zu einem rothbraunen, krystallinischen Salzkuchen. Man löst ihn in 2 Th. Wasser, filtrirt durch ein ausgesüsstes Filter und wäscht dieses nach der Filtration mit einer geringen Menge Wasser nach.

2. Molybdänrückstände.

Man wendet am besten das P. Wagner'sche Verfahren an. Die sauren Molybdänflüssigkeiten werden in einer etwa 10 l fassenden Flasche (*A*), die ammoniakalischen Filtrate in einer eben solchen (*B*) angesammelt. Sind die Flaschen gefüllt, so wird ein an einem zugigen Orte aufgestellter Windofen geheizt und ein kleiner Kessel mit Wasser, der eine etwa 5 l fassende Porzellanschale trägt, darauf gesetzt[2]). Der Inhalt der Flasche *A*

[1]) Eine citronengelbe Färbung des Filtrates würde unzersetztes Salz anzeigen.

[2]) Wird die Porzellanschale über freiem Feuer mit untergelegtem Drahtnetz,

wird klar abgehebert in die Porzellanschale gegossen und bis auf etwa $1^1/_2$ l eingedampft. Fast der ganze Molybdänsäuregehalt der Flüssigkeit hat sich jetzt in Form einer festen, der Porzellanschale anhaftenden Kruste abgeschieden. Man lässt die Porzellanschale etwas erkalten, beseitigt die Mutterlauge, spült die Molybdänsäurekruste mit etwas Wasser ab, das man in die Flasche *A* zurückgiesst, setzt die Schale wieder auf das Wasserbad und fügt nun die aus der Flasche *B* inzwischen abgeheberte ammoniakalische Flüssigkeit hinzu, in welcher sich die Molybdänsäurekruste alsbald auflöst. Man lässt abdampfen, bis schliesslich sämmtliche Flüssigkeit *B* in die Schale gebracht und auf etwa $1^1/_2$ l eingeengt worden ist; man filtrirt heiss durch ein Faltenfilter in eine andere Schale und lässt einige Tage kalt stehen.

Die Mutterlauge trennt man jetzt von dem auskrystallisirten molybdänsaurem Ammoniak, spült die Krystalle mit etwas Wasser ab, das man zur Mutterlauge fügt, reinigt das Salz durch Umkrystallisiren und verwendet es dann zur Bereitung der Molybdänlösung (S. 105).

Die Mutterlaugen engt man bis auf etwa $^1/_2$ l ein, lässt auskrystallisiren, giesst die zweite Mutterlauge fort, lässt die ausgeschiedene Krystallmasse trocknen und löst sie bei der nächsten Verarbeitung der Molybdänrückstände in der Krystallisationslauge wieder auf.

Der Verlust an Molybdänsäure ist bei Anwendung der Wagner'schen Methode sehr gering.

3. Uranrückstände.[1])

Das phosphorsaure Uranoxyd wird in conc. roher Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure (um etwa vorhandenes Eisenoxydul zu oxydiren) gelöst. Man verdünnt dann das Filtrat, erwärmt, fügt so lange Soda hinzu, bis das Eisenoxyd sich in Flocken abscheidet, filtrirt wieder und versetzt das Filtrat mit Magnesiamixtur. Nach 12—24 Stunden prüft man, ob sämmtliche Phosphorsäure ausgefällt ist, filtrirt, säuert mit Salzsäure an, entfernt durch längeres Erwärmen die in der Flüssigkeit gelöste Kohlensäure, fügt noch etwas Salmiak hinzu und fällt darauf aus warmer Lösung das Uranoxyd durch Zusatz von Ammoniak. Das Uranoxydhydrat wäscht man, zuletzt unter Zusatz von etwas Salmiak, aus und löst es in Essigsäure.

---

oder selbst im Sandbade erhitzt, so zerspringt sie in Folge der sich abscheidenden Kruste von Molybdänsäure regelmässig.

[1]) E. Reichardt in Zeitschr. anal. Chem. **13**, 310.

4. Silberrückstände.

Zu ihrer Verarbeitung empfehle ich folgendes Verfahren als das einfachste. Man bringt das möglichst von der Flüssigkeit und den Filterresten befreite Chlorsilber in eine mittelgrosse Porzellanschale, in welcher es durch mehrmalige Decantation mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Etwa noch anhängende Filterreste entfernt man hierbei gleichzeitig.

Alsdann belegt man den Boden einer grossen Porzellanschale mit einer starken Schicht von Zink, setzt auf letzteres die das ausgewaschene Chlorsilber enthaltende kleinere Schale, füllt die grosse Schale derart mit Wasser an, dass dasselbe die kleinere sammt Inhalt vollkommen bedeckt und fügt nun conc. Schwefelsäure hinzu, bis eine starke Gasentwickelung beginnt. Von Zeit zu Zeit setzt man conc. Schwefelsäure von Neuem hinzu.

Das Chlorsilber wird, ohne sich in seiner äusseren Beschaffenheit viel zu ändern zu Silber reducirt. Man wäscht letzteres aus, löst es im Becherglase in Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt von geringen Resten unzersetzten Chlorsilbers ab und verdampft in einer Porzellanschale. Das auskrystallisirte salpetersaure Silber wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Aus den beiden Mutterlaugen wird durch abermaliges Eindampfen eine weitere Menge salpetersaures Silberoxyd gewonnen. Die nunmehr resultirenden Mutterlaugen wandern in die Gefässe, in welchen die Silberrückstände angesammelt werden, zurück und werden in denselben mit Chlorbariumlösung völlig ausgefällt.

Zweiter Theil,

enthaltend die für

die Praxis wichtigen analytischen Untersuchungsmethoden der Grossindustrie, der Versuchsstationen und Handelslaboratorien nebst den Untersuchungen des gerichtlichen Chemikers.

Chemische Fabriken.

Chemische Fabriken im engeren Sinne des Wortes sind solche, welche die technisch wichtigsten anorganischen Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure) und Soda darstellen. Aeusserst häufig verbinden die chemischen Fabriken mit der Schwefelsäurefabrikation die Fabrikation k. Düngers. Neben der calcinirten und krystallisirten Soda wird die kaustische Soda (Aetznatron) in grossen Quantitäten dargestellt. Aus den Sodarückständen wird der Schwefel regenerirt.

Geringer ist die Zahl der chemischen Fabriken, welche Chlorkalk, Conversions-Salpeter (aus Stassfurter Chlorkalium und Perusalpeter), Potasche (nach Le Blanc) u. dgl. fabriciren.

Diejenigen chemischen Fabriken, welche hauptsächlich Schwefelsäure darstellen (keine Soda), verbinden mit dieser Fabrikation häufig die Fabrikation der Salpetersäure und des Sulfats (schwefelsauren Natrons), des ersten Zwischenproductes der Sodafabrikation, wobei natürlich auch die Salzsäure als Nebenproduct gewonnen wird.

Manche grossen Theerfarbenfabriken stellen die für ihren Betrieb nöthigen Säuren (einschliesslich der rauchenden Schwefelsäure) sowie Soda und kaustische Soda selbst her.

In Bezug auf die analytische Controle kommt die Fabrikation der Schwefelsäure und der Soda in erster Linie in Betracht.

I. Schwefelsäure.

Von

Dr. Böckmann.

A. Das Rohmaterial für die Erzeugung der schwefligen Säure.

Früher wurde hierfür allgemein der sicilianische Schwefel[1]) verwendet. Jetzt gebraucht man statt dessen die Pyrite. Einige Fabriken (wie die „Rhenania“ zu Stolberg bei Aachen) rösten Zinkblende, deren Abbrände sie an benachbarte Zinkhütten liefern. Zuweilen benutzt man auch die Reinigungsmasse der Gasfabriken, in geeigneten Verhältnissen mit den Pyriten gemischt zur Erzeugung der schwefligen Säure. Die Pyrite werden entweder in Stücken von der etwaigen Grösse eines Hühnereies oder in Pulverform geröstet.

Auf Hüttenwerken, wo Schwefelmetalle behufs Gewinnung des Metalles zuerst geröstet werden müssen, wird die schweflige Säure, resp. Schwefelsäure als Nebenproduct gewonnen.

1. Schwefel (die Prüfung desselben siehe bei „Regeneration der Sodarückstände“).

2. Die Pyrite. Die wichtigste Bestimmung ist natürlich die Ermittelung des Gehaltes an Schwefel. Ausserdem wird noch die Feuchtigkeit und zuweilen auch das Arsen und Kupfer bestimmt.

a) Herstellung einer richtigen Durchschnittsprobe. Die sorgfältigst ausgeführten Analysen können natürlich dem Fabrikanten nur dann etwas nützen, wenn sie den durchschnittlichen Gehalt der fraglichen Sendung repräsentiren. Zur Erzielung einer richtigen Durchschnitts-

---

[1]) In den Vereinigten Staaten wurde zur Zeit der Weltausstellung zu Philadelphia (1876) noch beinahe ausschliesslich sicilianischer Schwefel zur Fabrikation der Schwefelsäure verwendet, trotz des Pyritreichthums jenes Landes. Vgl. folgende Stelle im „Rapport sur le groupe III“. Par P. De Wilde, professeur à l'Université libre. Bruxelles 1877. p. 5: „mais, chose remarquable, dans un pays richement doté des pyrites, presque toutes les usines brûlent encore du soufre importé à grands frais de Sicile. — — Cependant, d'après des renseignements précis qui m'ont été donnés, on peut espérer que, dans un avenir prochain, les pyrites cuivreuses et riches en soufre de la Virginie seront employés abondamment à produire l'acide sulfurique“.

probe liest man zunächst von jeder Schiffs-, Wagon- oder Wagenladung geeignete Stücke, deren Zahl selbstverständlich von der Grösse der Ladung abhängt, aus. Die Stücke lässt man in einem sauberen, trockenen und mit Steinplatten belegten Raume von Arbeitern in kleinere, etwa nussgrosse Stücke mittelst Hämmer zerkleinern.

Die gut gemischten nussgrossen Stücke werden flach ausgebreitet und eine geeignete Probe von denselben genommen. (Je nach der Menge nimmt man $^1/_4$ oder irgend einen kleineren oder grösseren Bruchtheil.) Diese Probe wird in einem grossen Mörser aus hartem Gusseisen oder besser aus Gussstahl zu einem groben Pulver zerstossen. Die zerstossene Masse siebt man durch ein gröberes Sieb, dessen Oeffnungen 3 mm weit sind. Die auf dem Siebe bleibenden Antheile werden von Neuem gestossen und gesiebt, bis Alles durchgetrieben ist.

Das durchgetriebene Pulver wird auf einem grossen Bogen starken Packpapieres sehr gut gemischt und alsdann kreisförmig flach ausgebreitet. Mittelst des Stieles eines grossen Hornlöffels zieht man in diesem Kreise zwei auf einander senkrechte Durchmesser und nimmt einen der hieraus sich ergebenden Quadranten für die weitere Zerkleinerung heraus.

Es wird nunmehr das gröbere Pulver so fein gestossen, dass es durch ein enges Sieb, dessen Oeffnungen 0,6 mm weit sind, ganz getrieben werden kann. Selbstverständlich wird der auf dem Siebe bleibende Antheil so lange von Neuem gestossen, bis das ganze Pulver durch das Sieb getrieben ist.

Von dem wiederum auf einem Bogen Papier gut durchgemischten und hierauf flach ausgebreiteten Pulver nimmt man mittelst eines kleinen Hornlöffels etwa 15 g heraus, lässt dieselben in einer Achatreibschale ganz fein zerreiben[1]) und trocknet das Pulver (ohne Wägung) 4 Stunden lang bei 100° (am einfachsten in einer grossen Uhrschale auf einem Wasserbade, unter öfterem Umrühren mit einem Platinspatel).

Das getrocknete Pulver wird noch warm in ein Glasgefäss gebracht, am besten in ein mit eingeschliffenen Glasstopfen verschliessbares Glasröhrchen. Dieses Pulver dient zur Bestimmung des Schwefels und event. auch zu der des Kupfers und Arsens.

b) Die Feuchtigkeitsbestimmung. Dieselbe kann nicht mit dem äusserst feingepulverten Kiese vorgenommen werden, weil das Pulver bei dieser feinen Zertheilung sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen oder auch an dieselbe abgeben könnte. Man verwendet desshalb zur Wasserbestimmung von dem bei Herstellung der Durchschnittsprobe zuerst erhaltenen grobem Pulver.

[1]) Selbstverständlich hat ein vielbeschäftigter Fabriksanalytiker keine Zeit, stundenlang ein Pulver zu zerreiben. In jeder Fabrik hat man für diese mechanischen Operationen einen angelernten jüngeren Arbeiter.

Etwa 25 g desselben werden nach Fresenius[1]) auf dem Wasserbade in einem grossen Uhrglase erhitzt. Man wendet aufeinander geschliffene Uhrgläser von 6—7 cm Durchmesser an. Nach längstens 4 Stunden ist Gewichtsconstanz erreicht.

Die Pyrite enthalten in der Regel nur wenig Feuchtigkeit (0,1 bis 0,2 %). Zuweilen jedoch, namentlich wenn Schiffsladungen, welche Havarie erlitten, zur Untersuchung gelangen, ergiebt sich ein relativ ziemlich hoher Feuchtigkeitsgehalt.

2. Die Schwefelbestimmung. Wie schon erwähnt, führt man die Bestimmung des Schwefels etc. zur Erzielung möglichst übereinstimmender Resultate zwischen dem Analytiker der Fabrik und des Verkäufers zweckmässig mit der vorher getrockneten Substanz aus. Falls jedoch der Feuchtigkeitsgehalt 0,2 % nicht übersteigt, ist diese Vorsicht nicht unbedingt nöthig. Denn bei einem Gehalt von 50 % Schwefel und 0,2 % Wasser ergiebt sich erst eine Differenz von 0,1 % in der Schwefelbestimmung der trockenen und nicht getrockneten Substanz. Noch weit geringer ist natürlich die Differenz bei der Kupfer- und Arsenbestimmung.

Handelt es sich, wie dies meist der Fall ist, lediglich um die Bestimmung des Schwefels, so hat man auch nicht nöthig, die bei der Probenahme zuletzt erhaltenen 15 g (siehe a) auf S. 117) in ihrer Gesammtheit in ein staubfeines Pulver zu verwandeln. Man zerkleinert in diesem Falle nur ca. 2 g des innig gemischten Pulvers in der Achatreibschale und nimmt hiervon je 0,5 g für zwei parallel nebeneinander ausgeführte Versuche.

Die Schwefelbestimmung der Pyrite war vor wenigen Jahren noch eine wahre Calamität der chem. Fabriken. Man wendete damals noch meist rauchende Salpetersäure zum Auflösen an. Indessen kann ich diese Methode nicht empfehlen, da sie nicht nur wegen der lästigen Dämpfe für Fabriklaboratorien mit mangelhaft ventilirten Räumen sehr unbequem, sondern auch in ihren Resultaten sehr unsicher ist. Die unangenehme Erscheinung der Abscheidung von (nachträglich nur schwierig zu lösendem) Schwefel tritt nicht selten ein. Die Resultate können um 1—2 % zu niedrig ausfallen. Wie Fresenius nachwies, rührt dieser Fehler von der Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in saurer Eisenchloridlösung her. Da aber gleichzeitig auch der schwefelsaure Baryt bei der Fällung nach dieser Methode fast immer Eisenoxyd mitreisst, so sind die Differenzen nicht gleichmässig, sondern bald grösser, bald kleiner, je nachdem der Fehler nach der negativen Seite (Löslichkeit des Niederschlages) durch den Fehler nach der positiven Seite (Eisengehalt des Niederschlages) modificirt wird.

Die drei Methoden, welche für die exacte Schwefelbestimmung der Pyrite hauptsächlich in Frage kommen, sind Fresenius' Verfahren (Sal-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1877 (**16**), S. 336.

peterschmelze), Lunge's Verfahren mit Königswasser und das vom Verfasser[1]) empfohlene Verfahren (Aufschliessen mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali). Von diesen Methoden ziehe ich die letztere vor.

1. Aufschliessen mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali. Man bereitet sich das bekannte Gemenge von 6 Th. reinem kohlensauren Natron und 1 Th. chlorsaurem Kali. Letzteres Salz zerreibt man zunächst für sich und dann mit dem kohlensauren Natron gemengt im Porzellanmörser. Alsdann werden genau 0,5 g des feinst gepulverten Pyrites (ein Beuteln ist nicht absolut nothwendig) mit der 50fachen Menge der Chloratmischung in einer geräumigen Platinschale mittelst eines Platinspatels innig gemengt und hierauf die Mischung durch gelindes Reiben mit einem an einem hölzernen Stiele befestigten Achatpistill zu einer noch innigeren gemacht. Nunmehr wird die Platinschale über der Gebläseflamme zuerst gelinde und an den Rändern beginnend, dann stärker bis zum klaren Fliessen der Schmelze erhitzt.

Die erkaltete Schmelze wird mit heissem Wasser versetzt und der Inhalt bis zur völligen Lösung alles Löslichen unter Umrühren mit einem Glasstabe vorsichtig über freier und nicht zu kleiner Flamme erwärmt. Hierauf wird der etwas abgekühlte Inhalt der Platinschale in ein Becherglas übergefüllt[2]), von hier aus durch ein Filter in ein mehr hohes als breites Becherglas, welches überschüssige conc. Salzsäure enthält, filtrirt und in bekannter Weise mit heisser Chlorbariumlösung gefällt.

Die Vorzüge dieser Methode sind: 1) Die erhaltene wässrige Lösung der Schmelze kann, da sie frei von Salzpetersäure oder deren Salzen ist, direct ohne vorheriges zeitraubendes Abdampfen gefällt werden. 2) Da die Fällung nicht in einer sauren Eisenchloridlösung vorgenommen wird, sind die oben erwähnten Fehlerquellen (Löslichkeit des Niederschlages auf der einen und Eisengehalt des Niederschlages auf der anderen Seite) ausgeschlossen. Es ist desshalb auch der gefällte schwefelsaure Baryt völlig weiss und ist ein nachträgliches Ausziehen desselben mit Salzsäure bei technischen Analysen nicht nöthig. Dagegen wird allerdings bei dieser Methode ebenso wie bei der Salpeterschmelze von Fresenius der Schwefelgehalt von etwa vorhandenenen geringen Mengen von Bleiglanz und Schwerspath, welcher für den Fabrikanten werthlos ist, mitbestimmt, was bei der Lunge'schen Methode nicht der Fall ist.

2. Lunge's Verfahren mit Königswasser. Dasselbe wird von Lunge[3]) in folgender Weise beschrieben: Das höchst fein gepulverte und

[1]) Zeitschr. anal. Chem. Januarheft 1882.

[2]) Dieses Umfüllen in ein Becherglas soll lediglich einen durch „Tropfen" der Platinschale möglichen Verlust beim Filtriren vermeiden.

[3]) G. Lunge „Handbuch der Sodaindustrie", Bd. I. S. 92.

gebeutelte Mineral wird in einem geräumigen bedeckten Becherglase oder in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit etwa 50 Th. Königswasser (1 Th. rauchende Salzsäure und 3—4 Th. Salpetersäure von 1,36—1,4 spec. Gew.) übergossen, und, wenn nicht sofort eine Reaction eintritt, auf dem Wasserbade langsam erwärmt, bis eine solche lebhaft beginnt, worauf man sofort das Becherglas vom Wasserbade entfernen muss. Erst wenn die Reaction wieder sehr schwach geworden ist, stellt man das Glas von Neuem auf das Wasserbad, meist ist nach höchstens 10 Minuten die Aufschliessung vollendet. Die unangenehme Erscheinung der Abscheidung von Schwefel tritt höchst selten ein.

Im Aufschliessungsrückstande können neben Kieselsäure und Silicaten etwas Blei- oder Bariumsulfat vorhanden sein. Der Schwefelgehalt dieser Verbindungen hat für die Fabrikanten keinen Werth; er wird daher nicht mitbestimmt. Bleisulfat ist in concentrirten Säuren ziemlich löslich und kann daher theilweise in Lösung gegangen sein, wird aber durch die spätere Behandlung grösstentheils abgeschieden.

Aus der Lösung muss man, weil bekanntlich die Bestimmung der Schwefelsäure durch Chlorbarium bei Gegenwart von Salpetersäure oder deren Salzen erheblich zu hohe Resultate liefert, zunächst die Gesammtmenge der vorhandenen Salpetersäure entfernen. Man dampft mit einem Ueberschuss von Salzsäure (zuletzt im Wasserbade) zur Trockne (dabei wird zugleich die etwa gelöste Kieselsäure unlöslich gemacht), übergiesst die eingetrocknete Masse mit ein wenig sehr starker Salzsäure, um zu sehen, ob beim schwachen Erwärmen jetzt keine gelben Dämpfe und kein Geruch nach Stickstoffsauerstoffverbindungen entstehen, verdünnt dann mit heissem Wasser und filtrirt. Man darf dabei nicht zu viel Salzsäure anwenden, weil das Bariumsulfat in concentrirten Säuren in der Hitze nicht ganz unlöslich ist; andererseits muss genug Säure vorhanden sein, um sämmtliche Eisensalze aufzulösen.

Die klare Lösung wird siedend heiss mit einer heissen Lösung von Chlorbarium versetzt und zwar am besten, um einen zu grossen Ueberschuss zu vermeiden, mit einer abgemessenen Menge einer concentrirten Lösung von bekanntem Gehalte, welche jedenfalls mehr als genügt, um alle vorhandene Schwefelsäure zu fällen. Wird in der beschriebenen Weise verfahren, so setzt sich das Bariumsulfat immer in wenigen Secunden vollständig und klar ab, es geht nichts durch das Filter und auch eine nachträgliche Trübung des Filtrats tritt nie ein. Man kann daher, was die Arbeit ausserordentlich beschleunigt und namentlich in Fabriken von Wichtigkeit ist, die fast siedend heisse Flüssigkeit, wenige Minuten nach dem Fällen, auf das Filter bringen.

Die klare Lösung wird, so weit irgend möglich, von dem dichten körnigen Niederschlage abgegossen; man übergiest letzteren mit siedendem

Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, kocht einen Augenblick auf und kann nach zwei Minuten wieder decantiren. Dies wird jedoch ohne weiteren Zusatz von Salzsäure, noch zwei- oder dreimal wiederholt, man spült dann den Niederschlag auf das Filter. Schon nach ganz kurzem Auswaschen ist das Filtrat völlig neutral und frei von aufgelösten Stoffen. Man trocknet nun das Filter, verbrennt dasselbe nach Absonderung des Niederschlags, am besten gleich im seitlich geneigten Platintiegel selbst, giebt den Niederschlag hinzu, glüht (nicht zu heftig) und berechnet für je 100 Th. des gefundenen Bariumsulfats 13,734 Th. Schwefel.

Das geglühte Bariumsulfat soll nicht zusammengebacken sein, beim Befeuchten nicht alkalisch reagiren, und nach dem Erwärmen mit etwas verdünnter Salzsäure kein Barium an diese abgeben. Zuweilen kommt es, selbst wenn die Lösung vor der Fällung ziemlich stark sauer war, vor, dass der Niederschlag durch mitgerissenes Eisenoxyd oder basisches Ferrisulfat, welches sich auch durch Kochen mit verdünnter Salzsäure nicht aus ihm entfernen lässt, gelblich gefärbt ist. Höchst selten wird die schliesslich davon im Bariumsulfat zurückbleibende Menge mehr als einen kleinen Bruchtheil eines Procentes ausmachen und kann daher für technische Zwecke vernachlässigt werden. Wenn man aber absolut genau arbeiten will, so muss man das Bariumsulfat nach dem Glühen mit mässig starker Salzsäure digeriren, waschen, trocknen und wieder glühen, oder mit kohlensaurem Natron schmelzen, die Schmelze mit heissem Wasser ausziehen, ansäuern und nochmals fällen.

Wenn man, wie eben beschrieben, also mit ganz siedenden Lösungen arbeitet, mit heissem Bariumchlorid fällt, sofort decantirt, immer wieder aufkocht, decantirt u. s. f., so dauert die ganze Arbeit selbst bei grösseren Mengen (2—3 g) Niederschlag nur wenig länger, bei kleinen Mengen oft kürzere Zeit als die Maassanalyse.

3. Verfahren von Fresenius (Salpeterschmelze). Fresenius[1]) bestimmt den Schwefel der Pyrite durch Schmelzen mit einer Mischung von 2 Th. trocknem kohlensauren Natron und 1 Th. salpetersaurem Kali. Da wo es sich um ganz genaue Bestimmungen handelt, ist diese (für die gewöhnliche Fabrik-Controle zu umständliche) Methode den übrigen vorzuziehen.

Etwa 0,5 g des bei 100° getrockneten fein zerriebenen Kieses mischt man in einem geräumigen Platintiegel mittelst eines am Ende rund geschmolzenen Glasstabes innigst mit 10 Th. oben genannter Mischung, überdeckt das Gemenge noch mit einer Schicht der Mischung, erhitzt allmählich über einer Berzelius'schen Weingeistlampe[2]) zum Schmelzen, erhält eine

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **16**, 335.

[2]) Es geschieht dies wegen des Schwefelgehaltes des Leuchtgases.

Zeit lang darin, lässt erkalten, erwärmt den Rückstand mit Wasser, bis sich alles Lösliche gelöst hat, leitet — um die in die alkalische Lösung übergegangene kleine Menge Bleioxyd zu fällen — eine Zeit lang Kohlensäure ein, bis das Aetzalkali in Carbonat übergeführt ist, giesst die Lösung durch ein Filter ab, kocht den Rückstand mit einer Lösung von reinem kohlensauren Natron, filtrirt und wäscht mit siedendem Wasser, welchem man etwas kohlensaures Natron, zusetzt, aus, bis im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen ist.

Filtrat und Waschwasser, welche am besten in einer Kochflasche aufgefangen worden sind, säuert man mit reiner Salzsäure an, erwärmt bis die Kohlensäure entwichen ist, befreit die Flüssigkeit durch — in einer Porzellanschale vorzunehmendes — wiederholtes Abdampfen mit reiner Salzsäure von aller Salpetersäure, befeuchtet den Rückstand mit 2 ccm verdünnter Salzsäure, fügt Wasser zu, erhitzt, filtrirt und fällt die heisse Lösung mit in mässigem Ueberschuss zugesetztem Chlorbarium. Nach dem Abhitzen filtrirt man, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser aus, trocknet, äschert das Filter ein, bringt den Niederschlag hinzu, glüht und wägt.

Der so erhaltene schwefelsaure Baryt ist häufig noch nicht ganz rein. Man erhitzt ihn daher im Platintiegel wiederholt mit verdünnter Salzsäure, verdünnt, giesst die Flüssigkeiten durch ein kleines Filterchen ab, verdampft sie — unter Zusatz von einigen Tropfen Chlorbarium — im Wasserbade fast zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, filtrirt durch das kleine Filterchen ab, wäscht aus, verbrennt das Filterchen in der Platinspirale über dem Platintiegel, in welchem die Hauptmenge des mittlerweile getrockneten schwefelsauren Baryts enthalten ist, glüht und wägt. Das so erhaltene Gewicht differirt in der Regel nur um einige Milligramm von dem erst erhaltenen und ist als das richtige zu betrachten.

4. Titrimetrische Bestimmung der Schwefelsäure nach Wildenstein-Liebig. M. Liebig[1]) schmilzt die Kiesprobe (0,5—1 g) im eisernen Schälchen mit Soda und Salpeter. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, die angesäuerte erhitzte Lösung füllt man darauf in eine kleine Luftpumpenglocke von etwa 1 l Inhalt, welche ein Filterglockenrohr enthält (Fig. 25) und titrirt mit $^5/_{80}$ Normal-Chlorbariumlösung (7,625 g im Liter) in bekannter Weise[2]). Bei Anwendung von 1 g Kies entspricht 1 ccm der Chlorbariumlösung 0,1 % Schwefel. Wenige Tropfen (0,1—0,2 ccm) geben in der aus dem Filterglockenrohr in ein Reagensglas abgezogenen Probe schon eine deutliche Reaction. Dieselbe ist besonders bei Anwendung eines Spiegels als Unterlage sehr leicht zu erkennen.

---

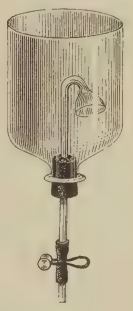
[1]) Post in seiner „Chemisch technischen Analyse“. Erste Abth. S. 411 u. 412.

[2]) Vgl. Fresenius, quant. Analyse 1875 S. 395.

Bei Ueberschreitung der Grenze werden ein oder entsprechend mehr Cubikcentimeter einer aequivalenten Schwefelsäurelösung zugegeben, worauf man von Neuem mit Chlorbarium weiter titrirt. Die zugesetzten Cubikcentimeter Schwefelsäure werden natürlich von der verbrauchten Menge von Chlorbariumlösung in Abzug gebracht.

Nach Liebig kann ein angelernter junger Arbeiter nach kurzer Uebung täglich in 6—8 Stunden Arbeitszeit 20—24 Proben unter Anwendung von 2—3 Titrirglocken mit einer Genauigkeit von $^1/_4$ bis $^1/_2$ % ausführen. Auf der Fabrik Rhenania wurden zuweilen täglich 30—40 Proben von Kiesabbränden, Rohkiesen, Rohblenden und Blendeabbränden nach dieser Methode gemacht.

Fig. 25.



Die Wildenstein-Liebig'sche Methode mag sehr gute Dienste da leisten, wo eine ungewöhnlich grosse Zahl von Schwefelbestimmungen, bei denen es auf Differenzen von $^1/_2$ % nicht ankommt, in kurzer Zeit zu erledigen ist. Dieser Fall tritt jedoch in den allermeisten Fabriken nicht ein. Nimmt man im Durchschnitt einen Betrieb von 4 Kiesöfen an, so wird der Analytiker jede Woche vier Schwefelbestimmungen von Kiesabbränden und vielleicht jedes Jahr 3 Dutzend Schwefelbestimmungen in Pyriten zu machen haben. Desshalb halte ich es entschieden für besser, statt der immerhin nicht ganz genauen maassanalytischen Bestimmung die vom Verfasser oder von Lunge empfohlene gewichtsanalytische Methode anzuwenden. Beide Methoden sind bei einiger Uebung rasch ausführbar und ungleich zuverlässiger als die maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure.

Zu erwähnen wäre schliesslich noch, dass der Schwefelgehalt der Pyrite etwa zwischen 46 und 52 % wechselt. Durch einen hohen Schwefelgehalt zeichnen sich die spanischen und norwegischen Pyrite aus.

d) Die Kupferbestimmung. Seit etwa sechs Jahren verarbeiten eine grosse Zahl (in Deutschland namentlich rheinische) Fabriken die kupferhaltigen spanischen Kiese. Dieselben gelangen über Rotterdam den Rhein und dessen Nebenflüsse hinauf in die betreffenden chemischen Fabriken, während sie in Belgien (welches auch viele norwegische Pyrite verarbeitet) von Antwerpen aus mit Hülfe des ausgedehnten Canalnetzes den Fabriken zugeführt werden. Die deutschen Fabriken liefern die kupferhaltigen Kiesabbrände dem bekannten grossartig angelegten Etablissement in Duisburg, welches das Kupfer der Abbrände extrahirt. Die ausgelaugten Abbrände werden schliesslich zur Eisengewinnung beim Hochofenbetrieb verwendet.

Die Kupferbestimmung wird in chemischen Fabriken selten vor-

genommen. Man wendet ausschliesslich das von Fresenius[1]) angegebene (am Schlusse etwas abgekürzte) Verfahren an.

Man erwärmt etwa 5 g Kies[2]) mit 6—7 ccm Salzsäure von 1,17 spec. Gew., fügt alsdann nach und nach concentrirte Salpetersäure von 1,37 spec. Gew. hinzu, bis keine Einwirkung mehr erfolgt und digerirt mehrere Stunden unter mässigem Erhitzen. Man gebraucht von der Salpetersäure etwa 20—22 ccm. Die Auflösung wird am besten in einem schief liegenden Kolben vorgenommen.

Nachdem alles Zersetzbare zersetzt und alles Lösliche gelöst, giesst man den Inhalt des Kolbens in eine Porzellanschale, spült denselben mit 10 und dann noch einmal mit 10 ccm Salzsäure von 1,12 spec. Gew. in die Porzellanschale nach und stellt den Kolben einstweilen bei Seite.

Man verdampft jetzt den Inhalt der Porzellanschale im Wasserbade fast zur Trockne, setzt 20 ccm Salzsäure von 1,12 spec. Gew. zu, erwärmt, verdünnt mit Wasser und filtrirt in eine etwa 500 ccm fassende Kochflasche; auch den Auflösungskolben spült man nunmehr mit Wasser nach und bringt damit etwa darin noch befindliche Reste des Rückstandes auf das Filter.

Man trocknet das Filter, äschert es in einem Porzellantiegel ein, behandelt den zum Theil aus schwefelsaurem Bleioxyd bestehenden Rückstand mit 1 ccm Königswasser (aus 3 Th. Salzsäure von 1,17 und 1 Th. Salpetersäure von 1,37 spec. Gew. bestehend), verdampft zur Trockne, erwärmt den Rückstand mit 5 ccm Salzsäure von 1,12 spec. Gew., verdünnt ein wenig und filtrirt die Lösung des Chlorbleies etc., welche noch etwas Kupfer enthalten kann, zu der Hauptlösung, welche nöthigenfalls noch auf etwa 400 ccm verdünnt wird. Der unlösliche graue Rückstand enthält nun kein Kupfer mehr.

In der in einem grossen Becherglase befindlichen, auf 70° erwärmten Lösung wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Kupfer gefällt. Nach vollendeter Ausfällung filtrirt man den Niederschlag rasch bei Luftabschluss (indem man Becherglas und Trichter mit einer Glasplatte bedeckt) ab, wäscht ihn aus und trocknet ihn. Er hat eine rothbraune Farbe und besteht aus viel Schwefel, Schwefelarsen, Schwefelkupfer, Schwefelblei und etwas Schwefelantimon.

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **16** (1877), 337.

[2]) Man verwende nicht mehr und nicht weniger als 5 g. Fresenius macht in dieser Beziehung folgende Bemerkungen: „Da die kupferhaltigen (spanischen) Pyrite etwa 3 % Kupfer enthalten, so liefern 5 g ungefähr 0,190 g Kupfersulfür. Eine Differenz von 0,001 g im Gewicht des Kupfersulfürs bedingt alsdann eine Differenz von 0,016 im Procentgehalt des Kupfers, was zulässig erscheint. Wollte man mehr Kies, z. B. 10 g nehmen, so würde dadurch die Arbeit erheblich erschwert und verlangsamt.

Man bringt den getrockneten Niederschlag auf ein Uhrglas, äschert das Filter in einem Porzellantiegel von unglasirtem Porzellan (Rose'schen Tiegel) ein, bringt nun auch den Niederschlag hinzu und erhitzt ihn unter einem guten Dunstabzug bei Luftzutritt, zuletzt zum Glühen.

Hierauf mengt man den Niederschlag mit etwas Schwefelpulver, bedeckt den Tiegel mit einem Porzellandeckel, welcher in der Mitte ein rundes Loch hat und leitet mittelst einer dünnen Porzellanröhre (durch Chlorcalcium und conc. Schwefelsäure) getrockneten (luftfreien!) Wasserstoff in den Tiegel, während man diesen über der einfachen Gaslampe erhitzt. Nach 5—10 Minuten langem Glühen lässt man im Wasserstoffstrome erkalten und wägt das erhaltene Kupfersulfür (Cu_2S).

Auf diese Weise wird der Kupfergehalt der Kiese in Fabriken bestimmt. Ganz genaue Resultate giebt diese (in ihrem letzten Theile von Fresenius abweichende) Methode desshalb nicht, weil beim Glühen des Niederschlages nur Schwefel und Schwefelarsen, nicht aber Schwefelblei sich verflüchtigt.

Fresenius schlägt desshalb folgenden Weg ein. Den für sich im Porzellantiegel geglühten Niederschlag von Schwefelkupfer, Schwefel, Schwefelarsen u. s. w. erwärmt man mit 5 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., verdünnt, filtrirt in eine Porzellanschale, und wäscht aus, dann äschert man das Filter von Neuem ein, erwärmt den kleinen Rückstand nochmals mit 2 ccm derselben Salpetersäure, verdünnt, filtrirt zu der Hauptlösung und wäscht aus. Die salpetersaures Kupferoxyd und salpetersaures Bleioxyd enthaltende Lösung versetzt man mit 12 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5), verdampft im Wasserbade bis alle Salpetersäure verjagt ist, setzt etwas Wasser hinzu, filtrirt das schwefelsaure Bleioxyd ab, wäscht es mit schwefelsäurehaltigem Wasser vollständig aus, fällt aus dem Filtrat das Kupfer bei 70° mit Schwefelwasserstoff, wäscht aus, trocknet, glüht das Schwefelkupfer sammt der Filterasche mit Schwefel gemengt im Wasserstoffstrom und wägt das Kupfersulfür.

Kommen die Analysen sehr häufig vor, so kann man auch aus der freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung des schwefelsauren Kupferoxydes das Kupfer mittelst des Stromes einer Thermosäule auf einer Platinelektrode niederschlagen und als solches wägen[1]). In chemischen Fabriken wird jedoch, wie schon erwähnt, die Bestimmung des Kupfergehaltes der Kiese nur selten vorgenommen.

e) Die Arsenbestimmung. Der nie fehlende Arsengehalt beträgt nach den Analysen von H. A. Smith (1872) bei norwegischen, westfälischen und spanischen Pyriten 1,6—1,8 %, bei belgischen ca. 0,9 %. Nach Hjelt dagegen enthält westfälischer Kies (von Meggen) 0,30, spanischer durch-

[1]) Vgl. Zeitschr. anal. Chem. **11**, 1—15, 297 u. 333.

schnittlich 0,91 % und norwegischer nur Spuren von Arsen. Die Zahlenangaben von Smith beziehen sich, was wohl zu beachten ist, auf arsenige Säure, nicht auf metallisches Arsen. Indessen haben andere Analytiker beträchtlich weniger Arsen als Smith und Hjelt gefunden. Durch das Rösten der Pyrite gelangt das Arsen in die Bleikammern und in die Schwefelsäure. Für die meisten technischen Verwendungen der Schwefelsäure schadet ein Arsengehalt derselben nicht. Arsenfreie Schwefelsäure stellt man fabrikmässig nach dem Vorgange der K. S. Hüttenwerke bei Freiberg durch Einleiten von Schwefelwasserstoff her[1]).

Zur Ermittelung des Arsengehaltes der Pyrite ziehe ich die Bestimmung des Arsens als Schwefelarsen der Bestimmung als arsensaure Ammoniak-Magnesia vor und empfehle folgendes rasch ausführbares Verfahren. Einige Gramm des feingepulverten Pyrits werden in einer geräumigen Platinschale mit einem genügenden Ueberschuss einer Mischung von 6 Th. kohlensaurem Natron und 1 Th. chlorsaurem Kali geschmolzen. Die Schmelze wird mit heissem Wasser ausgezogen und die höchstens lauwarme Flüssigkeit[2]) in ein überschüssige Salzsäure enthaltendes hohes Becherglas filtrirt. Hierauf leitet man unter Erwärmen der Flüssigkeit auf ca. 70° Schwefelwasserstoff einige Zeit ein, lässt das Schwefelarsen 12 Stunden abhitzen und vertreibt den Ueberschuss von Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlensäure in die kalte Flüssigkeit[3]). So wie letztere nur noch schwach nach Schwefelwasserstoff riecht, unterbricht man das Einleiten, filtrirt sofort das Schwefelarsen ab und wäscht es zuerst mit heissem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, sodann mit heissem Wasser allein aus, bis auf Platinblech kein Rückstand mehr bleibt. Um das langwierige vorherige Trocknen eines Filters bis zur Gewichtsconstanz zu umgehen, schneidet man sich zwei Filter aus schwedischem Filtrirpapier von gleichem Durchmesser und verfährt hiermit wie S. 23 angegeben.

Man befeuchtet nun den aus Schwefelarsen, Schwefel und Schwefelantimon bestehenden Niederschlag mit kaltem Wasser und wäscht, wenn das Filter wieder völlig feucht geworden ist, mit verdünntem Ammoniak wiederholt aus. Der auf dem Filter zurückbleibende Rückstand von Schwefel (und Schwefelantimon) wird mit heissem Wasser ausgewaschen

---

[1]) Vgl. Friedr. Bode, Dingl. pol. Journ. **213**, 25; Wagner's Jahresbericht 1874, 259.

[2]) Man muss die Flüssigkeit vor dem Neutralisiren mit Salzsäure beinahe völlig erkalten lassen, um eine Verflüchtigung von Arsenchlorür zu vermeiden.

[3]) Es ist dies unbedingt nöthig, da Schwefelarsen etwas löslich in überschüssigem Schwefelwasserstoff ist. Desshalb erhält man, falls man letzteren nicht vorher verjagt, im Filtrate durch Einleiten von Kohlensäure fast stets einen geringen Niederschlag von Schwefelarsen.

und wie oben getrocknet. Die Differenz der beiden Wägungen giebt (genügend genau) den Gehalt an Schwefelarsen, resp. Arsen an.

Zur Controle kann man die ammoniakalische Lösung des Schwefelarsens (event. nach einigem Verdampfen) mit Salzsäure übersättigen und mit Schwefelwasserstoff unter Erwärmung auf 70° fällen. Nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes durch Kohlensäure wird filtrirt und der Reihe nach mit heissem und kaltem Wasser, mit Alkohol und mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Nachdem man etwa 6mal mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen, verdrängt man letzteren mit Alkohol und diesen mit kaltem und schliesslich mit heissem Wasser und trocknet bei 100—105°. Zweckmässig wendet man auch hier statt eines vorgetrockneten Filters zwei genau gleich schwere Filter an.

Ledebur[1]) löst 10 g Pyrit (resp. jedes sonstige arsenhaltige Eisenerz) in Königswasser, dampft zur Verjagung der Salpetersäure zur Trockene, löst in wenig Salzsäure und verdünnt mit rasch zugesetztem Wasser soweit es angeht, ohne dass sich etwa vorhandenes Antimonsalz ausscheidet. Hierauf reducirt man das Eisenchlorid durch Erhitzen mit schwefliger Säure bis zur Austreibung der überschüssigen schwefligen Säure, leitet Schwefelwasserstoff ein, erwärmt auf ca. 70°, lässt 12 Stunden abhitzen, filtrirt, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus und trennt Arsen (und Antimon) von Schwefelkupfer durch gelindes Erwärmen des Niederschlages mit Schwefelnatriumlösung. Hierauf fällt man durch Ansäuern der filtrirten Lösung das Schwefelarsen aus, filtrirt, erwärmt den Rückstand mit einer concentrirten Lösung von chlorsaurem Kali und fügt dann allmählich Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion hinzu.

Wenn alles Arsen und Antimon gelöst ist, concentrirt man durch Abdampfen, setzt Weinsäure zu und übersättigt mit Ammoniak. Entsteht hierdurch ein Niederschlag (was auf ungenügenden Zusatz von Weinsäure hinweist), so wird derselbe, nachdem man die klare Flüssigkeit abgegossen, in überschüssiger Weinsäure gelöst und der Hauptflüssigkeit beigefügt. Zu der ammoniakalischen Lösung setzt man $^1/_4$ Volumen Alkohol hinzu (wodurch keine Trübung entstehen darf) und fällt die Arsensäure mit Chlormagnesiummischung aus. Nach zweitägigem Stehen im gut bedeckten Glase sammelt man den Niederschlag auf einem bei 105° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser aus, trocknet bei 105° und wägt als Ammonium-Magnesium-Arseniat mit 39,49 % Arsen.

Die Arsenbestimmung der Pyrite wird nur selten vorgenommen.

f) Die Bestimmung einer der übrigen Bestandtheile des Pyrits wird in Fabrikslaboratorien nur in höchst seltenen Ausnahme-

[1]) Post's „Chemisch-technische Analyse". Erste Abth. 1881, S. 200.

fällen ausgeführt (z. B. zuweilen beim erstmaligen Bezuge von Pyriten fremder Herkunft u. dgl.). Man löst alsdann zweckmässig den beim Schmelzen der Pyrite mit dem Gemenge von 6 Th. kohlensaurem Natron und 1 Th. chlorsaurem Kali erhaltenen in Wasser unlöslichen Rückstand in Salzsäure, scheidet die Kieselsäure auf bekannte Weise ab, reducirt die Lösung mit schwefliger Säure, verjagt letztere durch Kochen und fällt Kupfer, Arsen und Antimon durch Schwefelwasserstoff. Im Filtrate wird der Schwefelwasserstoff verjagt, das Eisenoxydul durch Erwärmen mit Salpetersäure oxydirt, alsdann das Eisen von Nickel (Kobalt und Mangan) nach bekannten Methoden getrennt (siehe im Abschnitte Eisen die Analyse der Eisenerze) und im Filtrate dieser Metalloxyde Kalk und Magnesia bestimmt. Selbstverständlich muss vor der Fällung des Kalkes etwa vorhandenes Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff aus der Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure, Erhitzen und Abfiltriren des ausgeschiedenen Schwefels entfernt werden.

3. Die Reinigungsmasse der Gasfabriken. Dieselbe wird zuweilen zur Schwefelsäurefabrikation angewendet. Es muss alsdann der Gehalt an freiem Schwefel und an Gesammtschwefel ermittelt werden (siehe im Abschnitte „Leuchtgas“).

B. Die Kiesabbrände.

Dieselben werden allwöchentlich auf ihren Schwefelgehalt, welcher 4—5% nicht merklich überschreiten soll, jedoch bis zu 7 und 8% in Ausnahmefällen betragen kann, untersucht.

a) Probenahme. Man verfährt in der Regel in folgender Weise. Angenommen man habe einen Betrieb mit vier Kiesöfen, so hält man sich für die Kiesabbrände vier grosse und vier kleinere Kisten, welche die betreffende Ofennummer tragen. In die kleineren Kisten füllt man täglich aus den frisch auf den Fabrikhof gekommenen Kiesabbränden eines jeden Ofens eine mit einer Schaufel aus den verschiedenen Stellen des Haufens genommene Probe. Dieselbe wird in die zugehörige grosse Kiste entleert und der gut durcheinander gemischte Inhalt jeder grossen Kiste allwöchentlich der Analyse unterworfen. Man lässt die Zerkleinerung genau auf die Seite 117 geschriebene Weise vornehmen.

b) Zur Schwefelbestimmung nimmt man je 1,5—2 g der feinst gepulverten Kiesabbrände, mischt dieselben in einer grossen Platinschale mit ca. 25 g des Gemisches von 6 Th. kohlensaurem Natron und 1 Th. chlorsaurem Kali und verfährt im Uebrigen wie auf S. 119 bei der Schwefelbestimmung der Pyrite angegeben ist. Man kann auch, um das Auswaschen der Schmelze zu umgehen, die wässrige Lösung derselben sammt dem in

Wasser unlöslichen Theile in ein 250 ccm-Kölbchen spülen, nach dem Abkühlen (unter einem Wasserstrahl) bis zur Marke auffüllen und $^8/_{10}$ der Flüssigkeit in ein 200 ccm Kölbchen filtriren. Das geringe Volumen des unlöslichen Theiles der Schmelze (Eisenoxyd, Kupferoxyd u. s. w.) kann hierbei ausser Rechnung gelassen werden.

c) Die Kupferbestimmung. Sollte dieselbe ausnahmsweise verlangt werden, so wendet man das von Fresenius[1]) angegebene Verfahren an. Etwa 3,5—4 g der feinst gepulverten Abbrände werden in einer kleinen Kochflasche mit 24 ccm Salzsäure von 1,17 spec. Gew. und 6 ccm Salpetersäure von 1,37 spec. Gew. erwärmt, bis alles Lösliche gelöst ist. Man verdünnt, filtrirt den schwarzen Rückstand ab, wäscht ihn aus, äschert das ihn enthaltende Filter ein, behandelt den Rückstand im Tiegel mit 1 ccm Salzsäure von 1,17 spec. Gew. und einigen Tropfen Salpetersäure, verdampft, erwärmt mit 2 ccm Salzsäure von 1,12, verdünnt und filtrirt die Lösung zu der Hauptlösung, welche schliesslich auf etwa 400 ccm verdünnt wird. Man leitet nunmehr Schwefelwasserstoff ein und verfährt überhaupt genau so, wie es bei der Kupferbestimmung der Pyrite (S. 124) angegeben wurde.

C. Prüfung der Röstgase.

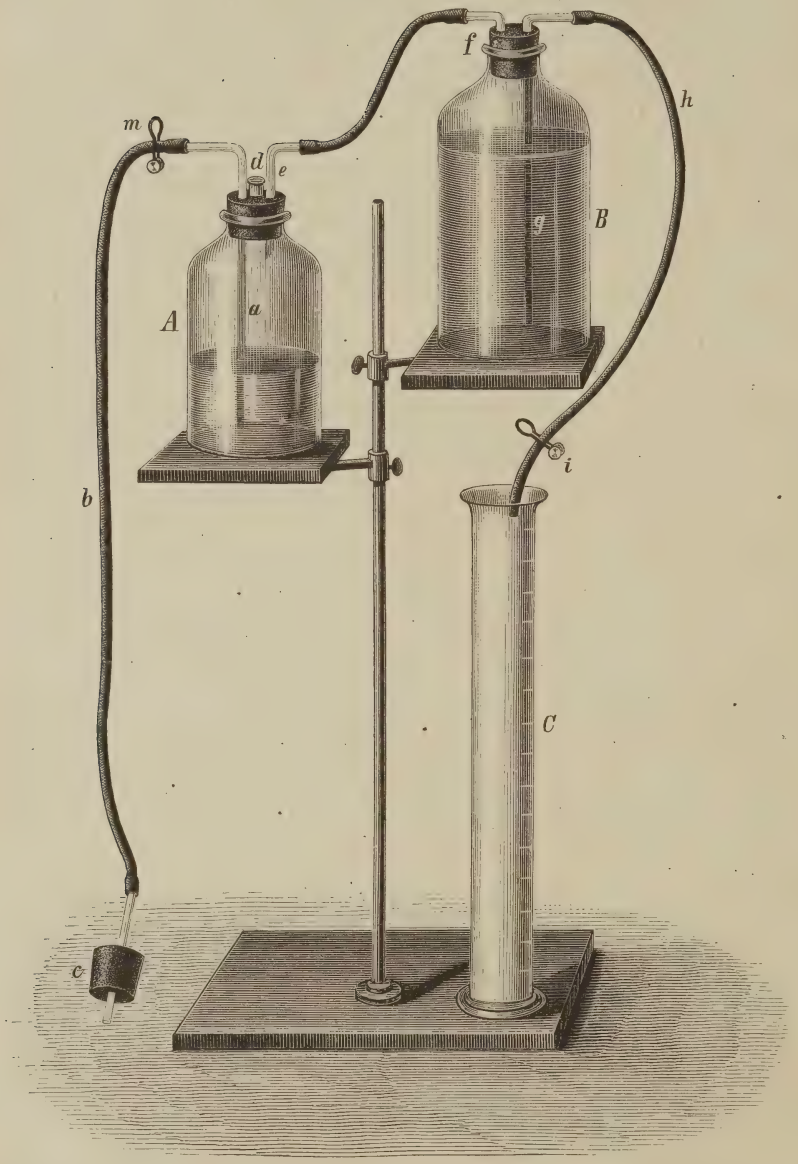
1. Bestimmung des Gehaltes an schwefliger Säure. Dieselbe wird nach der Methode von Reich[2]) ausgeführt. Man saugt das Röstgas mittelst eines Aspirators durch Wasser, welches mit einer bestimmten Anzahl von Cubikcentimeter Jodlösung und mit Stärkekleister versetzt ist. Die Entfärbung der Flüssigkeit zeigt das Ende des Versuches an. Aus der in einem Messcylinder aufgefangenen, dem nicht absorbirten Gase gleichen Wassermenge und aus dem berechneten Volumen der absorbirten schwefligen Säure berechnet man den Gehalt des Röstgases an Volumprocenten SO_2.

Die Einrichtung des (modificirten) Reich'schen Apparates geht aus Fig. 26 hervor. Flasche *A* hat etwa 1 l, Flasche *B* 2—3 l Inhalt. Man füllt zunächst *A* durch Wegnahme des Kautschukpfropfens *d* etwa zur Hälfte mit Wasser und hierauf mit etwas Stärkelösung und so viel Jodlösung, dass sich das Wasser intensiv blau färbt. Flasche *B* wird mit Wasser fast voll gefüllt. Den Kork *c* setzt man in das Loch, welches

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **16**, 338.

[2]) F. Reich „Die bisherigen Versuche zur Beseitigung des schädlichen Einflusses des Hüttenrauches bei den fiscalischen Hüttenwerken zu Freiberg. Freiberg 1858. Separatabdruck aus der Berg- und Hüttenm. Ztg. 1858.

Fig. 26.



in dem Leitungsrohr der Röstgase zum Zwecke dieser Untersuchung angebracht ist.

Es handelt sich nun zunächst darum, den Apparat auf dichten Schluss zu prüfen. Man schliesst zu diesem Zwecke den Quetschhahn *m* und öffnet den Quetschhahn *i*. Es darf nur kurze Zeit Wasser ausfliessen. Im anderen Falle ist der Apparat undicht und muss unbedingt für dichten Schluss gesorgt werden.

Nunmehr muss man den Kautschukschlauch *b* und die Röhre *a* mit dem zu untersuchenden Röstgase füllen. Zu diesem Zwecke öffnet man zuerst Hahn *m* und dann Hahn *i* so weit, dass das Wasser langsam ausfliesst und das angesaugte Gas in einzelnen Blasen durch *a* eintritt und emporsteigt. Sowie die Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist, schliesst man Hahn *i* und giesst durch die Oeffnung *d* 10 ccm Zehntelnormaljodlösung.

Vor Beginn der Bestimmung muss nun noch das anzusaugende Gas bis an das untere Ende der Röhre *a* herabgedrückt werden, damit die in *A* enthaltene Luft auf denselben Verdünnungsgrad gebracht wird, der bei der nachherigen Beobachtung vorhanden ist. Man öffnet zu diesem Zwecke vorsichtig den Quetschhahn *i*, bis das Röstgas bis zur unteren Spitze von *a* herabgedrückt ist.

Nun schliesst man rasch *i*, schüttet das in *C* angesammelte Wasser weg und stellt den Messcylinder wieder unter. Hierauf öffnet man mit der rechten Hand Quetschhahn *i* und schwenkt mit der linken Hand die Flasche *A* so lange um, bis Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist. Alsdann schliesst man *i* und liest das ausgelaufene Wasservolumen ab.

Die Berechnung ist eine einfache. Da der Process nach der Gleichung

$$2\ J + SO_2 + 2\ H_2O = 2\ JH + SO_4H_2$$

verläuft, so entsprechen die angewendeten 10 ccm Zehntelnormaljodlösung (= 0,127 g J) 0,032 g SO_2. Eine einfache Rechnung ergiebt, dass diese Gewichtsmenge schwefliger Säure gleich ist 11,14 ccm SO_2 bei 0° und 760 mm. Angenommen nun, es seien 128 ccm Wasser ausgelaufen, so entsprechen diese einem gleichen Volumen durchgesaugten, durch die Jodlösung nicht absorbirbaren Gases. Im Ganzen wurden demnach 128 + 11, 14 = 139,14 ccm Röstgas angesaugt. Es sind also vorhanden Volumenprocente SO_2:

$$\frac{11{,}14 \times 100}{139{,}14} = 8\%$$

Folgende Tabelle lässt diese einfache Berechnung vermeiden.

Cubikcentimeter ausgeflossen. Wasser.	Gehalt des Röstgases an Volumproc. SO_2.	Cubikcentimeter ausgeflossen. Wasser.	Gehalt des Röstgases an Volumproc. SO_2.
82	12	128	8
86	11,5	138	7,5
90	11	148	7
95	10,5	160	6,5
100	10	175	6
106	9,5	192	5,5
113	9	212	5
120	8,5		

Die Röstgase werden etwa alle 3 Stunden durch den dienstthuenden Aufseher auf ihren Gehalt an SO_2 untersucht.

In die Flasche *A* bringt man zweckmässig etwas doppeltkohlensaures Natron oder kohlensaures Ammoniak, wodurch die Absorptionsfähigkeit der Jodlösung erhöht und gleichzeitig allen etwaigen Unregelmässigkeiten im Verlaufe der Reaction vorgebeugt wird.

Die Reich'sche Methode ist selbstverständlich nur bei Gegenwart geringer Mengen von Stickstoffsäuren anwendbar. Man könnte sie nicht zur Bestimmung des SO_2-Gehaltes der aus dem Kammersysteme austretenden Gase anwenden, da die gebildete Jodwasserstoffsäure wieder oxydirt würde.

Es seien hier noch drei von Bode[1]) ausgeführte Analysen der Röstgase eines Etagenofens mitgetheilt.

	I.	II.	III.
Schweflige Säure	6,20	6,35	6,55
Sauerstoff . . .	11,80	10,65	11,94
Stickstoff	82,00	83,00	81,55

Als Maximalzahlen für den Gehalt der Röstgase an schwefliger Säure gelten:

circa 11,25 Volumproc. bei Verbrennung von Schwefel
und „ 8,60 „ „ „ „ Schwefelkies.

Will man den Gehalt an Sauertoff ermitteln, so geschieht dies auf dieselbe Weise, wie bei den Kammeraustrittsgasen (siehe weiter unten).

D. Die Controle des Bleikammerbetriebes.

Man prüft die Stärke der Tropf- und Bodensäure mittelst des Aräometers, die Temperatur der Bleikammern, die Farbe der Bleikammergase und den Gehalt der Tropf- und Bodensäure an

[1]) Dingl. pol. Journ. **225**, 280.

salpetriger Säure und Salpetersäure. Eine chemische Analyse der Bleikammergase wird als zu zeitraubend nicht vorgenommen.

Die Stärke der Kammersäure (welche für manche industrielle Zwecke, wie beispielsweise für die Superphosphatfabrikation, direct ohne weitere Concentration verwendet wird) schwankt zwischen 50—55° Beaumé. Die Temperatur der Bleikammern darf 60° nicht übersteigen. Als unterste Temperaturgrenze gilt 40° in der ersten Kammer, als beste Temperatur 50° oder ein wenig darunter.

Die Farbe der Kammergase beobachtet man durch in der Kammer befindliche Glasfenster oder durch Lüften der Mannlochdeckel, welche oben auf der Decke der Kammer angebracht sind. Die Farbe der aus den Kammern in den Gay-Lussac eintretenden Gase lässt sich in der im betreffenden Abzugsrohr angebrachten „Laterne“ erkennen. Nimmt man einen Betrieb mit drei Kammern an, so wird in der ersten Kammer die schweflige Säure überwiegen und die Reduction der Stickstoffsäuren zu Stickoxyd erfolgen. Es wird desshalb die Farbe der ersten Kammer eine trübe, weisse (durch die Bildung der Schwefelsäure) sein. In der zweiten Kammer ist weniger schweflige Säure vorhanden, die Bildung von Schwefelsäure erfolgt weniger energisch und kommt desshalb die röthlichgelbe Farbe der Salpetergase zur Geltung. In der dritten Kammer werden und müssen die Salpetergase (um einem Verlust von schwefliger Säure vorzubeugen) überwiegen. Desshalb ist die Farbe dieser Kammer tiefroth.

Was den Gehalt der Kammersäure an Salpetergasen betrifft, so ist derselbe bei der Tropfsäure ein weit höherer als bei der Bodensäure. Man ermittelt diesen Gehalt annähernd durch eine colorimetrische Probe mit Eisenvitriollösung. Lunge[1]) verfährt hierbei (bei einem angenommenen System von vier Kammern) auf folgende Weise. Ein Gestell mit acht gewöhnlichen Reagircylindern von 13 cm Höhe wird, so oft die Probe gemacht werden soll (mindestens einmal, besser zweimal täglich) in der Weise benutzt, dass dem Augenmaasse nach (oder bis zu einer eingeritzten Marke) je ein Cylinder mit der Bodensäure und einer mit der Tropfsäure aller Kammern in regelmässiger Reihenfolge bis zu einer Höhe von 10 cm gefüllt werden. Zugleich wird die Stärke aller acht Säureproben mit dem Aräometer ermittelt und unter die einzelnen Gläser an den Fuss des Reagirgestelles geschrieben. Alsdann schichtet man auf die Flüssigkeit eines jeden Glases vorsichtig etwa 1 cm hoch eine concentrirte Lösung von Eisenvitriol (welche nicht eisenoxydfrei zu sein braucht). Bei Anwesenheit sehr geringer Spuren von Salpetersäure oder der niedrigeren Stickstoffsäuren entsteht ein gelblicher Ring an der Berührungszone. Bei grösserem Gehalt an Stickstoffsäuren wird der Ring dunkler, bei noch grösserem

[1]) Handb. d. Sodafabrikation I, S. 336.

färbt sich die ganze Eisenvitriollösung tief dunkelbraun bis schwarz; sie kommt dann sogar leicht ins Aufbrausen, indem durch die Erhitzung das mit schwarzer Farbe gelöste Stickoxyd wieder ausgetrieben wird. Durch blossen Anblick dieser verschiedenen Farben, in ihrer Aufeinanderfolge von Kammer zu Kammer, in Verbindung mit der Grädigkeit und der Kammergasfarbe selbst wird schon ein sehr deutliches Bild des Kammerprocesses, wie er gerade vor sich geht, erhalten. Wenn dazu noch die Bestimmung der schwefligen Säure im Eintritts- und des Sauerstoffs im Austrittsgase kommt, so ist das Bild ganz vollständig.

Die Bodensäure der ersten Kammer soll gar keine Reaction auf salpetrige Säure zeigen. In den mittleren Kammern soll die Bodensäure eine schwache, die Tropfsäure eine stärkere Reaction auf salpetrige Säure geben. Die Bodensäure der letzten Kammer soll eine wenigstens mässig starke, die Tropfsäure eine ganz starke Reaction zeigen.

E. Die Prüfung der Nitrose des Gay-Lussac's.[1])

Die annähernde Ermittelung des Gehaltes der Nitrose an salpetriger Säure geschieht in den Fabriks-Laboratorien ganz allgemein durch Anwendung der Kaliumbichromat-Methode.

In 2 l Wasser werden 73,8 g saures chromsaures Kali aufgelöst und 20 ccm dieser Lösung in ein Glaskölbchen (von circa 100 ccm Capacität) gebracht. Hierauf lässt man die Nitrose aus einer mit Glashahn versehenen Bürette unter Umschütteln der Flüssigkeit hinzufliessen. Die Farbe der Flüssigkeit wird der Reihe nach braun, braungelb, braungrün, gelbgrün und endlich blaugrün. Das Erscheinen der die Endreaction bildenden blaugrünen Farbe ist sehr scharf zu beobachten, namentlich wenn man, wie dies in den Fabriken der betreffende Arbeiter thut, den Kolben nach jedesmaligem Umschütteln zur besseren Erkennung der Farbennüancen gegen das Tageslicht hält.

Aus den verbrauchten Cubikcentimetern Nitrose ergiebt sich der Gehalt derselben an salpetriger Säure, welchen man jedoch gewöhnlich auf Salpetersäure oder 95 proc. Natronsalpeter umrechnet.

Die bei diesem chemischen Processe vor sich gehende Reaction ist folgende:

$$3\,N_2O_3 + 2\,K_2Cr_2O_7 + 8\,SO_4H_2 = 6\,NO_3H + 2\,SO_4K_2 + 2\,Cr_2(SO_4)3 + 5\,H_2O.$$

---

[1]) Die denitrirte Nitrose des Gloverthurmes wird auf dieselbe Weise geprüft.

Die angewandten 20 ccm Kaliumbichromatlösung geben 0,12 g Sauerstoff ab und zeigen 0,285 g salpetrige Säure, resp. 0,6375 g reinen Natronsalpeter oder 0,671 g 95 proc. Salpeter an. Die verbrauchten Cubikcentimeter Nitrose werden auf Gramme berechnet, indem man für die Nitrose ein specifisches Gewicht von 1,7 zu Grunde legt.

Hat man beispielsweise 12 ccm Nitrose verbraucht, so entsprechen dieselben $12 \times 1{,}7 = 20{,}4$ g Nitrose. Diese Gewichtsmenge zeigt $\frac{0{,}671 \times 100}{20{,}4} = 3{,}3$ Proc. Natronsalpeter an.

Zur Erleichterung der Berechnung dient folgende von Gerstenhöfer entworfene Tabelle:

Verbrauchte Cubikcentimeter Nitrose.	Proc. Salpetersäure von 36° B. in 100 Gewichtsth. Nitrose.	Proc. Natronsalpeter. in 100 Gewichtsth. Nitrose.	Verbrauchte Cubikcentimeter Nitrose.	Proc. Salpetersäure von 36° B. in 100 Gewichtsth. Nitrose.	Proc. Natronsalpeter. in 100 Gewichtsth. Nitrose.
10	4,90	3,90	19	2,60	2,05
11	4,25	3,40	20	2,45	1,95
12	4,10	3,30	21	2,35	1,85
13	3,80	3,00	22	2,25	1,80
14	3,50	2,80	23	2,15	1,70
15	3,30	2,60	24	2,05	1,60
16	3,05	2,45	25	1,95	1,55
17	2,90	2,30	26	1,80	1,45
18	2,75	2,20	30	1,65	1,30

Will man den Gehalt der Nitrose an Salpetergasen genau bestimmen, so bedient man sich der von Walter Crum[1]) zuerst angegebenen und von Lunge[2]) wesentlich verbesserten Methode, welche auf der Reduction der Stickstoffsäuren durch Quecksilber zu Stickoxyd beruht. Man benutzt hierzu das Lunge'sche Nitrometer (S. 80). Um die Berechnung des gefundenen Volumens Stickoxyd auf Normaltemperatur und Druck und weiterhin auf Gehalt an salpetriger Säure u. s. w. zu ersparen, hat Lunge[3]) drei Tabellen entworfen, welche diese Reduction durch blosse Ablesung zu bewirken gestatten und welche im Nachfolgenden (mit Erlaubniss des Verf.) mitgetheilt sind.

---

[1]) Phil. Mag. **30**, 426.
[2]) Handb. der Sodafabrikation I, S. 59 u. II S. 922—933.
[3]) Handb. der Sodafabrikation II. 922—932.

Reduction der Gas-Volumina auf

I. Tabelle zur Reduction der gefundenen

0°	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	0°
1	0·996	0·993	0·989	0·986	0·982	0·978	0·975	0·972	0·968	0·965	1
2	1·993	1·985	1·978	1·971	1·964	1·957	1·950	1·943	1·936	1·929	2
3	2·989	2·978	2·967	2·957	2·946	2·936	2·925	2·915	2·904	2·894	3
4	3·985	3·971	3·956	3·942	3·928	3·914	3·900	3·886	3·872	3·859	4
5	4·982	4·964	4·946	4·928	4·910	4·893	4·875	4·858	4·841	4·824	5
6	5·978	5·956	5·935	5·913	5·892	5·871	5·850	5·830	5·809	5·788	6
7	6·974	6·949	6·924	6·899	6·874	6·850	6·825	6·801	6·777	6·753	7
8	7·970	7·942	7·913	7·885	7·856	7·828	7·800	7·773	7·745	7·718	8
9	8·967	8·934	8·902	8·870	8·838	8·807	8·775	8·744	8·713	8·682	9
10	9·963	9·927	9·891	9·856	9·820	9·785	9·750	9·716	9·681	9·647	10
11	10·96	10·92	10·88	10·84	10·80	10·76	10·73	10·69	10·65	10·61	11
12	11·96	11·91	11·87	11·83	11·78	11·74	11·70	11·66	11·62	11·57	12
13	12·95	12·91	12·86	12·81	12·76	12·72	12·68	12·63	12·59	12·54	13
14	13·95	13·90	13·85	13·80	13·75	13·70	13·65	13·60	13·55	13·50	14
15	14·95	14·89	14·84	14·78	14·73	14·68	14·63	14·57	14·52	14·47	15
16	15·94	15·88	15·83	15·77	15·71	15·66	15·60	15·55	15·49	15·43	16
17	16·94	16·87	16·82	16·75	16·69	16·64	16·58	16·52	16·46	16·40	17
18	17·93	17·87	17·81	17·74	17·67	17·61	17·55	17·49	17·43	17·36	18
19	18·93	18·86	18·79	18·72	18·65	18·59	18·53	18·46	18·39	18·33	19
20	19·93	19·85	19·78	19·71	19·64	19·57	19·50	19·43	19·36	19·29	20
21	20·93	20·84	20·77	20·69	20·62	20·55	20·48	20·40	20·33	20·26	21
22	21·92	21·84	21·76	21·68	21·60	21·53	21·45	21·37	21·30	21·22	22
23	22·92	22·83	22·75	22·66	22·58	22·51	22·43	22·35	22·26	22·18	23
24	23·92	23·82	23·74	23·65	23·56	23·48	23·40	23·32	23·23	23·15	24
25	24·91	24·81	24·73	24·64	24·55	24·46	24·38	24·29	24·20	24·11	25
26	25·91	25·81	25·72	25·62	25·53	25·44	25·35	25·26	25·17	25·08	26
27	26·90	26·80	26·71	26·61	26·52	26·42	26·33	26·23	26·13	26·04	27
28	27·90	27·79	27·69	27·59	27·50	27·40	27·30	27·20	27·10	27·01	28
29	28·90	28·78	28·68	28·58	28·48	28·38	28·28	28·17	28·07	27·97	29
30	29·89	29·78	29·67	29·57	29·46	29·36	29·25	29·15	29·04	28·94	30
31	30·89	30·77	30·66	30·55	30·44	30·34	30·23	30·12	30·01	29·91	31
32	31·88	31·76	31·65	31·54	31·42	31·32	31·20	31·09	30·98	30·87	32
33	32·88	32·76	32·64	32·52	32·40	32·30	32·18	32·06	31·94	31·84	33
34	33·88	33·75	33·63	33·51	33·38	33·27	33·15	33·03	32·91	32·80	34
35	34·87	34·74	34·62	34·50	34·37	34·25	34·13	34·01	33·88	33·77	35
36	35·87	35·74	35·61	35·48	35·35	35·23	35·10	34·98	34·85	34·73	86
37	36·87	36·73	36·60	36·47	36·33	36·21	36·08	35·95	35·82	35·70	37
38	37·86	37·72	37·59	37·45	37·32	37·19	37·05	36·92	36·79	36·66	38
39	38·86	38·71	38·58	38·44	38·30	38·16	38·03	37·89	37·75	37·62	39
40	39·85	39·71	39·56	39·42	39·28	39·14	39·00	38·86	38·72	38·59	40
41	40·85	40·70	40·55	40·41	40·26	40·12	39·98	39·83	39·69	39·55	41
42	41·85	41·69	41·54	41·39	41·24	41·10	40·95	40·80	40·66	40·52	42
43	42·84	42·68	42·53	42·38	42·22	42·08	41·93	41·78	41·62	41·48	43
44	43·84	43·68	43·52	43·37	43·20	43·05	42·90	42·75	42·59	42·45	44
45	44·84	44·67	44·51	44·35	44·19	44·03	43·88	43·72	43·56	43·41	45
46	45·83	45·66	45·50	45·34	45·17	45·01	44·85	44·69	44·53	44·38	46
47	46·83	46·65	46·48	46·32	46·15	45·99	45·83	45·66	45·50	45·34	47
48	47·83	47·65	47·48	47·31	47·13	46·97	46·80	46·63	46·47	46·31	48
49	48·82	48·64	48·47	48·29	48·12	47·95	47·78	47·60	47·44	47·27	49
50	49·82	49·64	49·46	49·28	49·10	48·93	48·75	48·58	48·41	48·24	50

Normal-Temperatur und -Druck.

Volume des Gases auf die Temperatur von 0°.

0°	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	0°
51	50·82	50·63	50·45	50·26	50·08	49·91	49·73	49·55	49·38	49·21	51
52	51·81	51·62	51·44	51·25	51·06	50·89	50·70	50·52	50·35	50·17	52
53	52·81	52·62	52·43	52·24	52·05	51·87	51·68	51·49	51·31	51·13	53
54	53·81	53·61	53·42	53·22	53·03	52·84	52·65	52·46	52·28	52·10	54
55	54·80	54·60	54·41	54·21	54·01	53·82	53·63	53·44	53·25	53·06	55
56	55·80	55·60	55·40	55·19	54·99	54·80	54·60	54·41	54·22	54·03	56
57	56·80	56·59	56·39	56·18	55·97	55·78	55·58	55·38	55·19	54·99	57
58	57·79	57·58	57·37	57·16	56·95	56·76	56·55	56·35	56·15	55·96	58
59	58·79	58·57	58·37	58·15	57·93	57·74	57·53	57·32	57·12	56·92	59
60	59·78	59·56	59·35	59·13	58·92	58·71	58·50	58·30	58·09	57·88	60
61	60·78	60·56	60·34	60·12	59·90	59·69	59·48	59·27	59·06	58·85	61
62	61·78	61·55	61·33	61·10	60·88	60·67	60·45	60·24	60·03	59·81	62
63	62·77	62·54	62·32	62·09	61·86	61·65	61·43	61·21	60·99	60·77	63
64	63·77	63·53	63·31	63·07	62·84	62·63	62·40	62·18	61·96	61·74	64
65	64·76	64·53	64·30	64·06	63·83	63·61	63·38	63·15	62·93	62·70	65
66	65·76	65·52	65·29	65·04	64·81	64·58	64·35	64·13	63·89	63·67	66
67	66·75	66·51	66·27	66·03	65·79	65·56	65·33	65·10	64·86	64·63	67
68	67·75	67·50	67·26	67·02	66·77	66·54	66·30	66·07	65·83	65·60	68
69	68·75	68·50	68·25	68·01	67·75	67·52	67·28	67·04	66·80	66·56	69
70	69·74	69·49	69·24	68·99	68·74	68·50	68·25	68·01	67·77	67·53	70
71	70·74	70·48	70·23	69·98	69·72	69·48	69·23	68·98	68·74	68·49	71
72	71·74	71·48	71·22	70·96	70·70	70·46	70·20	69·95	69·71	69·46	72
73	72·73	72·47	72·21	71·95	71·69	71·44	71·18	70·93	70·67	70·42	73
74	73·73	73·46	73·20	72·93	72·66	72·41	72·15	71·90	71·64	71·39	74
75	74·72	74·45	74·19	73·92	73·65	73·39	73·13	72·87	72·61	72·35	75
76	75·72	75·45	75·18	74·90	74·63	74·37	74·10	73·84	73·58	73·32	76
77	76·72	76·44	76·17	75·89	75·61	75·35	75·08	74·81	74·55	74·28	77
78	77·71	77·43	77·15	76·87	76·59	76·33	76·05	75·78	75·51	75·25	78
79	78·71	78·42	78·14	77·86	77·58	77·31	77·03	76·75	76·48	76·21	79
80	79·70	79·42	79·13	78·85	78·56	78·28	78·00	77·73	77·45	77·18	80
81	80·70	80·41	80·12	79·83	79·54	79·29	78·98	78·70	78·42	78·14	81
82	81·69	81·40	81·11	80·82	80·52	80·24	79·95	79·67	79·39	79·11	82
83	82·69	82·39	82·10	81·81	81·51	81·22	80·93	80·64	80·36	80·07	83
84	83·69	83·39	83·09	82·79	82·49	82·20	81·90	81·61	81·32	81·04	84
85	84·68	84·38	84·08	83·78	83·47	83·17	82·88	82·58	82·29	82·00	85
86	85·68	85·37	85·07	84·76	84·45	84·15	83·85	83·55	83·26	82·97	86
87	86·68	86·37	86·06	85·75	85·43	85·13	84·83	84·53	84·23	83·93	87
88	87·67	87·36	87·05	86·73	86·42	86·11	85·80	85·50	85·20	84·90	88
89	88·67	88·35	88·04	87·72	87·40	87·09	86·78	86·47	86·16	85·86	89
90	89·67	89·34	89·02	88·70	88·38	88·07	87·75	87·44	87·13	86·82	90
91	90·66	90·34	90·01	89·69	89·36	89·05	88·73	88·41	88·10	87·79	91
92	91·66	91·33	91·00	90·67	90·34	90·03	89·70	89·38	89·07	88·75	92
93	92·66	92·32	91·99	91·66	91·33	91·01	90·68	90·36	90·03	89·72	93
94	93·65	93·31	92·98	92·64	92·31	91·98	91·65	91·33	91·00	90·68	94
95	94·65	94·31	93·97	93·63	93·29	92·96	92·63	92·30	91·97	91·65	95
96	95·65	95·30	94·96	94·61	94·27	93·94	93·60	93·27	92·94	92·61	96
97	96·64	96·29	95·95	95·60	95·25	94·92	94·58	94·24	93·91	93·57	97
98	97·64	97·28	96·93	96·58	96·24	95·90	95·55	95·21	94·87	94·54	98
99	98·64	98·27	97·92	97·57	97·22	96·87	96·53	96·18	95·84	95·50	99
100	99·63	99·27	98·91	98·56	98·20	97·85	97·50	97·16	96·81	96·47	100

I. Tabelle zur Reduction der gefundenen Volume des

0°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	0°
1	0·961	0·958	0·955	0·951	0·948	0·945	0·941	0·938	0·935	0·932	1
2	1·923	1·916	1·909	1·903	1·896	1·889	1·883	1·876	1·869	1·864	2
3	2·884	2·874	2·864	2·854	2·844	2·834	2·824	2·815	2·805	2·795	3
4	3·845	3·832	3·818	3·805	3·792	3·779	3·766	3·753	3·740	3·727	4
5	4·807	4·790	4·773	4·757	4·740	4·724	4·707	4·691	4·675	4·659	5
6	5·768	5·747	5·728	5·708	5·688	5·668	5·648	5·629	5·609	5·591	6
7	6·729	6·705	6·682	6·659	6·636	6·613	6·590	6·567	6·544	6·523	7
8	7·690	7·663	7·637	7·610	7·584	7·558	7·531	7·506	7·479	7·454	8
9	8·652	8·621	8·591	7·562	8·532	8·502	8·472	8·444	8·414	8·386	9
10	9·613	9·579	9·546	9·513	9·480	9·447	9·414	9·382	9·349	9·318	10
11	10·57	10·53	10·50	10·46	10·43	10·39	10·35	10·32	10·28	10·25	11
12	11·53	11·49	11·45	11·42	11·38	11·33	11·30	11·26	11·21	11·18	12
13	12·49	12·45	12·41	12·36	12·32	12·28	12·24	12·20	12·15	12·11	13
14	13·45	13·41	13·36	13·31	13·27	13·22	13·17	13·13	13·08	13·04	14
15	14·42	14·37	14·32	14·27	14·22	14·17	14·12	14·07	14·02	13·97	15
16	15·38	15·32	15·27	15·22	15·17	15·11	15·06	15·01	14·96	14·91	16
17	16·34	16·28	16·23	16·17	16·12	16·06	16·00	15·95	15·89	15·84	17
18	17·30	17·24	17·18	17·12	17·06	17·00	16·94	16·89	16·82	16·76	18
19	18·26	18·20	18·14	18·07	18·01	17·95	17·89	17·83	17·76	17·70	19
20	19·23	19·16	19·09	19·03	18·96	18·89	18·83	18·76	18·69	18·64	20
21	20·19	20·12	20·04	19·98	19·91	19·84	19·77	19·70	19·62	19·57	21
22	21·15	21·08	21·00	20·93	20·86	20·78	20·71	20·64	20·56	20·50	22
23	22·11	22·03	21·95	21·88	21·80	21·73	21·65	21·58	21·50	21·43	23
24	23·07	22·99	22·91	22·83	22·75	22·67	22·59	22·51	22·43	22·37	24
25	24·03	23·95	23·86	23·78	23·70	23·61	23·54	23·45	23·37	23·30	25
26	25·00	24·91	24·81	24·73	24·65	24·56	24·48	24·39	24·30	24·23	26
27	25·96	25·87	25·77	25·69	25 60	25·50	25·42	25·33	25·23	25·16	27
28	26·92	26·82	26·72	26·64	26·54	26·45	26·36	26·27	26·17	26·09	28
29	27·88	27·78	27·68	27·59	27·49	27·39	27·30	27·20	27·10	27·02	29
30	28·84	28·74	28·64	28·54	28·44	28·34	28·24	28·15	28·05	27·95	30
31	29·80	29·70	29·59	29·49	29·39	29·28	29·18	29·09	28·99	28·87	31
32	30·76	30·66	30·55	30·44	30·34	30·23	30·12	30·03	29·92	29·81	32
33	31·72	31·61	31·50	31·39	31·28	31·17	31·06	30·97	30·86	30·74	33
34	32·68	32·57	32·46	32·34	32·23	32·12	32·01	31·90	31·79	31·68	34
35	33·65	33·53	33·41	33·30	33·18	33·06	32·95	32·84	32·73	32·61	35
36	34·61	34·49	34·37	34·25	34·13	34·01	33·89	33·78	33·66	33·54	36
37	35·57	35·45	35·32	35·20	35·08	34·95	34·83	34·72	34·59	34·47	37
38	36·53	36·40	36·28	36·15	36·02	35·90	35·77	35·66	35·53	35·40	38
39	37·49	37·36	37·23	37·10	36·97	36·84	36·71	36·59	36·46	36·34	39
40	38·45	38·32	38·18	38·05	37·92	37·79	37·66	37·53	37·40	37·27	40
41	39·41	39·28	39·14	39·00	38·87	38·73	38·60	38 47	38·34	38·20	41
42	40·37	40·24	40·09	39·95	39·82	39·68	39·54	39·41	39·27	39·13	42
43	41·33	41·19	41·05	40·90	40·76	40·62	40·48	40·35	40·21	40·07	43
44	42·30	42·15	42·00	41·86	41·71	41·57	41·43	41·28	41·14	41·00	44
45	43·26	43·11	42·95	42·81	42·66	42·51	42·37	42·22	42·08	41·93	45
46	44·29	44·07	43·91	43·76	43·61	43·46	43·31	43·16	43·01	42·86	46
47	45·18	45·03	44·86	44·71	44·56	44·40	44·25	44·10	43·94	43·79	47
48	46·14	45·98	45·82	45·66	45·50	45·35	45·19	45·04	44·88	44·72	48
49	47·10	46·94	46·77	46·61	46·45	46·29	46·13	45·97	45·81	45·65	49
50	48·07	47·90	47·73	47·57	47·40	47·24	47·07	46·91	46·75	46·59	50

Gases auf die Temperatur von 0°. (Fortsetzung.)

0°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	0°
51	49·03	48·86	48·69	48·52	48·35	48·18	48·01	47·85	47·68	47·52	51
52	49·99	49·82	49·64	49·47	49·30	49·13	48·95	48·79	48·62	48·45	52
53	50·95	50·77	50·59	50·42	50·24	50·07	49·89	49·72	49·55	49·38	53
54	51·91	51·73	51·55	51·37	51·19	51·02	50·84	50·66	50·49	50·32	54
55	52·87	52·69	52·50	52·33	52·14	51·96	51·78	51·60	51·43	51·25	55
56	53·84	53·65	53·46	53·28	53·09	52·91	52·72	52·54	52·36	52·18	56
57	54·80	54·61	54·41	54·23	54·04	53·86	53·66	53·48	53·29	53·11	57
58	55·76	55·56	55·37	55·18	54·98	54·80	54·60	54·42	54·23	54·04	58
59	56·72	56·52	56·32	56·13	55·93	55·74	55·54	55·35	55·16	54·97	59
60	57·68	57·47	57·28	57·08	56·88	56·68	56·48	56·09	56·09	55·91	60
61	58·64	58·43	58·23	58·03	57·83	57·63	57·42	57·23	57·02	56·84	61
62	59·60	59·39	59·19	58·98	58·78	58·57	58·36	58·17	57·96	57·77	62
63	60·56	60·35	60·14	59·93	59·72	59·52	59·30	59·11	58·90	58·71	63
64	61·53	61·31	61·10	60·88	60·67	60·46	60·25	60·04	59·83	59·64	64
65	62·49	62·26	62·05	61·84	61·62	61·40	61·19	60·98	60·77	60·57	65
66	63·45	63·22	63·01	62·79	62·57	62·35	62·13	61·92	61·70	61·50	66
67	64·41	64·18	63·96	63·74	63·52	63·29	63·07	62·86	62·63	62·43	67
68	65·37	65·13	64·92	64·69	64·46	64·23	64·01	63·80	63·57	63·36	68
69	66·33	66·09	65·87	65·64	65·41	65·18	64·95	64·73	64·50	64·30	69
70	67·29	67·05	66·82	66·59	66·36	66·13	65·90	65·67	65·44	65·23	70
71	68·25	68·01	67·77	67·54	67·31	67·07	66·84	66·61	66·38	66·16	71
72	69·21	68·97	68·73	68·49	68·26	68·02	67·78	67·55	67·31	67·09	72
73	70·17	69·92	69·68	69·44	69·20	68·96	68·72	68·49	68·26	68·03	73
74	71·14	70·88	70·64	70·40	70·14	69·91	69·66	69·42	69·18	68·96	74
75	72·10	71·84	71·59	71·35	71·10	70·85	70·61	70·37	70·12	69·89	75
76	73·06	72·80	72·55	72·30	72·05	71·80	71·55	71·30	71·05	70·82	76
77	74·02	73·76	73·51	73·25	73·00	72·74	72·49	72·24	71·98	71·75	77
78	74·98	74·71	74·46	74·20	73·94	73·69	73·43	73·18	72·92	72·68	78
79	75·94	75·67	75·41	75·15	74·89	74·63	74·37	74·11	73·85	73·61	79
80	76·90	76·63	76·37	76·10	75·84	75·58	75·31	75·06	74·79	74·54	80
81	77·86	77·59	77·32	77·05	76·79	76·52	76·25	76·00	75·73	75·47	81
82	78·82	78·55	78·28	78·00	77·74	77·47	77·19	76·94	76·66	76·40	82
83	79·78	79·50	79·23	78·95	78·68	78·41	78·13	77·87	77·60	77·34	83
84	80·75	80·46	80·19	79·91	79·63	79·35	79·08	78·81	78·53	78·27	84
85	81·71	81·42	81·14	80·86	80·58	80·30	80·02	79·75	79·47	79·20	85
86	82·67	82·38	82·10	81·81	81·53	81·24	80·96	80·69	80·40	80·13	86
87	83·63	83·33	83·05	82·76	82·48	82·19	81·90	81·63	81·33	81·06	87
88	84·59	84·29	84·01	83·71	83·42	83·13	82·84	82·57	82·27	81·99	88
89	85·56	85·25	84·96	84·66	84·37	84·08	83·78	83·50	83·22	82·93	89
90	86·52	86·21	85·92	85·62	85·32	85·02	84·72	84·44	84·14	83·86	90
91	87·48	87·17	86·87	86·57	86·27	85·96	85·66	85·38	85·07	84·79	91
92	88·44	88·13	87·83	87·52	87·22	86·91	86·60	86·32	86·01	85·72	92
93	89·40	89·08	88·78	88·47	88·16	87·85	87·54	87·25	86·95	86·66	93
94	90·36	90·04	89·73	89·42	89·11	88·80	88·49	88·19	87·88	87·59	94
95	91·33	91·00	90·68	90·38	90·06	89·74	89·43	89·13	88·82	88·52	95
96	92·29	91·96	91·64	91·33	91·01	90·69	90·37	90·07	89·75	89·45	96
97	93·25	92·92	92·59	92·28	91·96	91·63	91·31	91·00	90·68	90·38	97
98	94·21	93·87	93·55	93·23	92·90	92·58	92·25	91·94	91·62	91·31	98
99	95·17	94·83	94·50	94·18	93·85	93·52	93·19	92·88	92·55	92·24	99
100	96·13	95·79	95·46	95·13	94·80	94·47	94·14	93·82	93·49	93·18	100

I. Tabelle zur Reduction der gefundenen Volume des

0°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	0°
1	0·929	0·926	0·922	0·919	0·916	0·913	0·910	0·907	0·904	1
2	1·857	1·851	1·845	1·839	1·832	1·826	1·820	1·814	1·808	2
3	2·786	2·777	2·767	2·758	2·749	2.739	2·730	2·721	2·712	3
4	3·714	3·702	3·690	3·677	3·665	3·652	3·640	3·628	3·616	4
5	4·643	4·628	4·612	4·597	4·581	4·566	4·551	4·535	4·520	5
6	5·572	5·553	5·534	5·516	5·497	5·479	5·461	5·442	5·424	6
7	6·500	6·479	6·457	6·435	6·413	6·392	6·371	6·349	6·328	7
8	7·429	7·404	7·379	7·354	7·330	7·305	7·281	7·256	7·232	8
9	8·357	8·330	8·302	8·274	8·246	8·218	8·191	8·163	8·136	9
10	9·286	9·225	9·224	9·193	9·162	9·131	9·101	9·070	9·040	10
11	10·21	10·18	10·15	10·11	10·07	10·04	10·01	9·98	9·94	11
12	11·14	11·11	11·07	11·03	10·99	10·96	10·92	10·88	10·85	12
13	12·07	12·03	11·99	11·95	11·91	11·87	11·83	11·79	11·75	13
14	13·00	12·96	12·91	12·87	12·83	12·78	12·74	12·70	12·66	14
15	13·93	13·88	13·84	13·79	13·74	13·70	13·65	13·61	13·56	15
16	14·86	14·81	14·76	14·71	14·66	14·61	14·56	14·51	14·46	16
17	15·79	15·73	15·68	15·63	15·58	15·52	15·47	15·42	15·37	17
18	16·71	16·66	16·60	16·55	16·49	16·44	16·38	16·33	16·27	18
19	17·64	17·58	17·53	17·47	17·41	17·35	17·29	17·23	17·18	19
20	18·57	18·51	18·45	18·39	18·32	18·26	18·20	18·14	18·08	20
21	19·50	19·43	19·37	19·31	19·24	19·17	19·11	19·05	18·98	21
22	20·43	20·36	20·29	20·23	20·15	20·09	20·02	19·95	19·89	22
23	21·36	21·29	21·21	21·15	21·07	21·00	20·93	20·86	20·79	23
24	22·28	22·21	22·14	22·07	21·99	21·91	21·84	21·77	21·70	24
25	23·21	23·14	23·06	22·99	22·90	22·83	22·75	22·68	22·60	25
26	24·14	24·06	23·98	23·91	23·82	23·74	23·66	23·58	23·50	26
27	25·07	24·99	24·90	24·83	24·73	24·65	24·57	24·49	24·41	27
28	26·00	25·91	25·82	25·74	25·65	25·57	25·48	25·40	25·31	28
29	26·93	26·84	26·75	26·67	26·57	26·48	26·39	26·30	26·22	29
30	27·86	27·77	27·67	27·58	27·49	27·39	27·30	27·21	27·12	30
31	28·79	28·70	28·59	28·50	28·41	28·30	28·21	28·12	28·02	31
32	29·72	29·62	29·51	29·42	29·32	29·22	29·12	29·02	28·93	32
33	30·65	30·55	30·44	30·34	30·24	30·13	30·03	29·93	29·83	33
34	31·57	31·47	31·36	31·26	31·16	31·04	30·94	30·84	30·74	34
35	32·50	32·40	32·28	32·18	32·07	31·96	31·85	31·75	31·64	35
36	33·43	33·32	33·20	33·10	32·99	32·87	32·76	32·65	32·54	36
37	34·36	34·25	34·12	34·02	33·90	33·78	33·67	33·56	33·45	37
38	35·29	35·17	35·05	34·93	34·82	34·70	34·58	34·47	34·35	38
39	36·22	36·10	35·97	35·85	35·74	35·61	35·49	35·37	35·26	39
40	37·14	37·02	36·90	36·77	36·65	36·52	36·40	36·28	36·16	40
41	38·07	37·95	37·82	37·69	37·57	37·43	37·31	37·19	37·06	41
42	39·00	38·87	38·74	38·61	38·48	38·35	38·22	38·09	37·97	42
43	39·93	39·80	39·66	39·53	39·40	39·26	39·13	39·00	38·87	43
44	40·85	40·72	40·59	40·45	40·32	40·17	40·04	39·91	39·78	44
45	41·78	41·65	41·51	41·37	41·23	41·09	40·95	40·82	40·68	45
46	42·71	42·57	42·43	42·29	42·15	42·00	41·86	41·72	41·58	46
47	43·64	43·50	43·35	43·21	43·06	42·91	42·77	42·63	42·49	47
48	44·57	44·42	44·27	44·12	43·98	43·83	43·68	43·54	43·39	48
49	45·50	45·35	45·19	45·04	44·89	44·74	44·59	44·44	44·30	49
50	46·43	46·28	46·12	45·97	45·81	45·66	45·51	45·35	45·20	50

Gases auf die Temperatur von 0°. (Fortsetzung.)

0°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	0°
51	47·36	47·20	47·04	46·89	46·73	46·57	46·42	46·26	46·10	51
52	48·29	48·13	47·96	47·81	47·64	47·49	47·33	47·16	47·01	52
53	49·22	49·06	48·89	48·73	48·56	48·40	48·24	48·07	47·91	53
54	50·14	49·98	49·81	49·65	49·48	49·31	49·15	48 98	48·82	54
55	51·07	50·91	50·73	50·57	50·39	50·23	50·06	49·89	49·72	55
56	52·00	51·83	51·65	51·49	51·31	51·14	50·97	50·79	50·62	56
57	52·93	52·76	52·58	52·41	52·22	52·05	51·88	51·70	51·53	57
58	53·86	53·68	53·50	53·32	53·14	52·97	52·79	52·61	52·43	58
59	54·79	54·61	54·42	54·24	54·06	53·88	53·70	53·51	53·34	59
60	55·72	55·53	55·34	55·16	54·97	54·79	54·61	54·42	54·24	60
61	56·65	56·46	56·26	56·08	55·89	55·70	55·52	55·33	55·14	61
62	57·58	57·38	57·19	57·00	56·80	56·62	56·43	56·23	56·05	62
63	58·51	58·31	58·11	57·92	57·72	57·53	57·34	57·14	56·95	63
64	59·42	59·23	59·03	58·84	58·64	58·44	58·25	58·05	57·86	64
65	60·36	60·16	59·95	59·76	59·55	59·36	59·16	58·96	58·76	65
66	61·29	61·08	60·87	60·68	60·47	60·27	60·07	59·86	59·66	66
67	62·22	62·01	61·79	61·60	61·38	61·18	60·98	60·77	60·57	67
68	63·15	62·93	62·72	62·51	62·30	62·10	61·89	61·68	61·47	68
69	64·08	63·86	63·64	63·43	63·22	63·01	62·80	62·58	62·38	69
70	65·00	64·79	64·57	64·35	64·13	63·92	63·71	63·49	63·28	70
71	65·93	65·71	65·49	65·27	65·05	64·83	64·62	64·40	64·18	71
72	66·86	66·64	66·42	66·19	65·96	65·75	65·53	65·30	65·09	72
73	67·79	67·57	67·34	67·11	66·88	66·66	66·44	66·21	65·99	73
74	68·61	68·49	68·26	68·03	67·80	67·57	67·35	67·12	66·90	74
75	69·64	69·42	69·18	68·95	68·71	68·49	68·26	68·03	67·80	75
76	70·57	70·34	70·10	69·87	69·63	69·40	69·17	68·93	68·70	76
77	71·50	71·27	71·03	70·79	70·54	70·31	70·08	69·84	69·61	77
78	72·43	72·19	71·95	71·70	71·46	71·22	70·99	70·75	70·51	78
79	73·36	73·12	72·87	72·62	72·38	72·14	71·90	71·65	71·42	79
80	74·29	74·04	73·79	73·54	73·30	73·05	72·81	72·56	72·32	80
81	75·22	74·97	74·71	74·46	74·22	73·96	73·72	73·47	73·22	81
82	76·15	75·89	75·63	75·38	75·13	74·88	74·63	74·37	74·13	82
83	77·08	76·82	76·56	76·30	76·05	75·79	75·54	75·28	75·03	83
84	78·00	77·74	77·48	77·22	76·96	76·70	76·45	76·19	75·94	84
85	78·93	78·67	78·40	78·14	77·88	77·62	77·36	77·10	76·84	85
86	79·86	79·59	79·32	79·06	78·80	78·53	78·27	78·00	77·74	86
87	80·79	80·52	80·25	79·98	79·71	79·44	79·18	78·91	78·65	87
88	81·72	81·44	81·17	80·90	80·63	80·36	80·09	79·82	79·55	88
89	82·65	82·37	82·09	81·82	81·55	81·27	81·00	80·72	80·46	89
90	83·57	83·30	83·02	82·74	82·46	82·18	81·91	81·63	81·36	90
91	84·50	84·22	83·94	83·66	83·38	83·09	82·82	82·54	82·26	91
92	85·43	85·15	84·86	84·58	84·29	84·01	83·73	83·44	83·17	92
93	86·36	86·08	85·79	85·50	85·21	84·92	84·64	84·35	84·07	93
94	87·28	87·00	86·71	86·42	86·13	85·83	85·55	85·26	84·98	94
95	88·21	87·93	87·63	87·34	87·04	86·75	86·46	86·17	85·88	95
96	89·14	88·85	88·55	88·26	87·96	87·66	87·37	87·07	86·78	96
97	90·07	89·78	89·48	89·18	88·87	88·57	88·28	87·98	87·69	97
98	91·00	90·70	90·40	90·09	89·79	89·48	89·19	88·89	88·59	98
99	91·93	91·63	91·32	91·01	90·71	90·40	90·10	89·79	89·50	99
100	92·86	92·55	92·24	91·93	91·62	91·31	91·01	90·70	90·40	100

II. Tabelle zur Reduction der gefundenen Volume

(Die am Barometer abgelesene Zahl ist für Temperaturen von 0 bis 12°

760	710	712	714	716	718	720	722	724	726	728	760
1	0·934	0·937	0·940	0·942	0·945	0·947	0·950	0·953	0·955	0·958	1
2	1·868	1·874	1·879	1·884	1·890	1·895	1·900	1·905	1·911	1·916	2
3	2·803	2·810	2·818	2·826	2·834	2·842	2·850	2·858	2·866	2·874	3
4	3·738	3·747	3·758	3·768	3·779	3·789	3·800	3·810	3·821	3·832	4
5	4·672	4·685	4·697	4·711	4·724	4·736	4·750	4·763	4·777	4·790	5
6	5·607	5·621	5·637	5·653	5·669	5·684	5·700	5·716	5·732	5·747	6
7	6·540	6·558	6·577	6·595	6·614	6·631	6·650	6·668	6·687	6·705	7
8	7·474	7·494	7·516	7·537	7·558	7·578	7·600	7·621	7·642	7·663	8
9	8·409	8·431	8·456	8·479	8·503	8·526	8·550	8·573	8·598	8·621	9
10	9·34	9·37	9·40	9·42	9·45	9·47	9.50	9·53	9·55	9·58	10
11	10·28	10·31	10·34	10·36	10·39	10·42	10·45	10·48	10·51	10·54	11
12	11·21	11·24	11·27	11·30	11·34	11·37	11·40	11·43	11·46	11·50	12
13	12·14	12·18	12·21	12·24	12·28	12·31	12·35	12·38	12·41	12·45	13
14	13·08	13·12	13·16	13·19	13·23	13·26	13·30	13·34	13·37	13·41	14
15	14·02	14·06	14·10	14·13	14·17	14·21	14·25	14·29	14·33	14·37	15
16	14·95	14·99	15·03	15·07	15·11	15·15	15·20	15·24	15·28	15·33	16
17	15·88	15·93	15·98	16·02	16·06	16·10	16·15	16·19	16·23	16·28	17
18	16·82	16·87	16·92	16·96	17·01	17·05	17·10	17·15	17·19	17·24	18
19	17·76	17·81	17·86	17·90	17·95	18·00	18·05	18·10	18·15	18·21	19
20	18·68	18·74	18·79	18·84	18·90	18·95	19·00	19·05	19·11	19·16	20
21	19·62	19·68	19·73	19·78	19·84	19·90	19·95	20·00	20·06	20·12	21
22	20·55	20·61	20·67	20·72	20·78	20·84	20·90	20·96	21·01	21·07	22
23	21·49	21·55	21·61	21·66	21·73	21·79	21·85	21·91	21·97	22·03	23
24	22·43	22·49	22·55	22·61	22·68	22·74	22·80	22·86	22·92	22·99	24
25	23·35	23·42	23·49	23·55	23·62	23·69	23·75	23·81	23·88	23·95	25
26	24·29	24·36	24·43	24·50	24·57	24·64	24·70	24·77	24·83	24·90	26
27	25·23	25·30	25·37	25·44	25·51	25·58	25·65	25·72	25·79	25·86	27
28	26·16	26·23	26·20	26·37	26·45	26·53	26·60	26·67	26·74	26·82	28
29	27·10	27·17	27·14	27·31	27·40	27·48	27·55	27·62	27·70	27·78	29
30	28·03	28·10	28·18	28·26	28·34	28·42	28·50	28·58	28·66	28·74	30
31	28·97	29·04	29·12	29·20	29·29	29·37	29·45	29·53	29·62	29·70	31
32	29·90	29·98	30·06	30·14	30·23	30·32	30·40	30·48	30·57	30·66	32
33	30·83	30·91	31·00	31·08	31·17	31·26	31·35	31·43	31·52	31·61	33
34	31·77	31·85	31·94	32·03	32·12	32·21	32·30	32·39	32·48	32·57	34
35	32·71	32·79	32·88	32·97	33·07	33·16	33·25	33·34	33·44	33·53	35
36	33·64	33·73	33·82	33·91	34·01	34·10	34·20	34·29	34·39	34·49	36
37	34·57	34·66	34·76	34·86	34·96	35·05	35·15	35·25	35·35	35·45	37
38	35·50	35·60	35·70	35·80	35·90	36·00	36·10	36·20	36·30	36·40	38
39	36·44	36·54	36·64	36·74	36·85	36·95	37·05	37·15	37·26	37·37	39
40	37·38	37·48	37·58	37·68	37·79	37·89	38·00	38·10	38·21	38·32	40
41	38·31	38·41	38·52	38·62	38·74	38·84	38·95	39·05	39·17	39·28	41
42	39·23	39·35	39·46	39·57	39·69	39·79	39·90	40·01	40·12	40·23	42
43	40·18	40·29	40·40	40·51	40·62	40·73	40·85	40·96	41·08	41·19	43
44	41·11	41·22	41·34	41·44	41·56	41·68	41·80	41·91	42·03	42·16	44
45	42·05	42·16	42·28	42·39	42·52	42·63	42·75	42·87	42·99	43·11	45
46	42·98	43·10	43·22	43·34	43·46	43·58	43·70	43·82	43·94	44·06	46
47	43·91	44·03	44·15	44·27	44·40	44·52	44·65	44·77	44·90	45·03	47
48	44·84	44·96	45·09	45·22	45·35	45·47	45·60	45·72	45·85	45·98	48
49	45·78	45·91	46·04	46·17	46·30	46·42	46·55	46·67	46·80	46·94	49
50	46·72	46·85	46·97	47·11	47·24	47·36	47·50	47·63	47·77	47·90	50

des Gases auf einen Barometerstand von 760 mm.

um 1 mm, für 13 bis 19° um 2 mm, für 20 bis 25° um 3 mm zu vermindern.

760	710	712	714	716	718	720	722	724	726	728	760
51	47·65	47·79	47·92	48·05	48·18	48·31	48·45	48·59	48·73	48·86	51
52	48·58	48·72	48·85	48·99	49·13	49·26	49·40	49·54	49·68	49·82	52
53	49·52	49·66	49·79	49·93	50·07	50·21	50·35	50·48	50·64	50·78	53
54	50·45	50·59	50·73	50·87	51·01	51·15	51·30	51·44	51·59	51·73	54
55	51·38	51·53	51·67	51·82	51·96	52·10	52·25	52·39	52·54	52·69	55
56	52·32	52·47	52·61	52·76	52·91	53·05	53·20	53·35	53·50	53·65	56
57	53·25	53·41	53·55	53·70	53·85	54·00	54·15	54·30	54·45	54·60	57
58	54·19	54·34	54·49	54·64	54·79	54·94	55·10	55·25	55·41	55·56	58
59	55·13	55·28	55·43	55·59	55·74	55·89	56·05	56·21	56·37	56·52	59
60	56·07	56·22	56·37	56·53	56·69	56·84	57·00	57·16	57·32	57·47	60
61	57·00	57·15	57·31	57·47	57·63	57·79	57·95	58·11	58·27	58·43	61
62	57·93	58·09	58·25	58·41	58·58	58·74	58·90	59·06	59·23	59·39	62
63	58·87	59·03	59·19	59·35	59·52	59·68	59·85	60·01	60·18	60·35	63
64	59·80	59·96	60·13	60·30	60·47	60·63	60·80	60·97	61·14	61·30	64
65	60·74	60·90	61·07	61·24	61·41	61·58	61·75	61·92	62·09	62·26	65
66	61·67	61·84	62·01	62·18	62·35	62·52	62·70	62·87	63·05	63·22	66
67	62·60	62·77	62·95	63·12	63·30	63·47	63·65	63·82	64·00	64·18	67
68	63·54	63·71	63·89	64·06	64·24	64·42	64·60	64·78	64·96	65·13	68
69	64·47	64·65	64·83	65·01	65·19	65·37	65·55	65·73	65·91	66·09	69
70	65·40	65·58	65·77	65·95	66·14	66·32	66·50	66·68	66·87	67·05	70
71	66·34	66·52	66·71	66·89	67·08	67·26	67·45	67·63	67·82	68·01	71
72	67·27	67·46	67·65	67·83	68·02	68·21	68·40	68·59	68·78	68·97	72
73	68·20	68·39	68·58	68·77	68·97	69·16	69·35	69·54	69·73	69·92	73
74	69·14	69·33	69·53	69·72	69·92	70·11	70·30	70·49	70·69	70·88	74
75	70·07	70·27	70·47	70·66	70·86	71·05	71·25	71·44	71·64	71·84	75
76	71·01	71·21	71·41	71·60	71·80	72·00	72·20	72·40	72·60	72·80	76
77	71·94	72·14	72·34	72·54	72·75	72·95	73·15	73·35	73·55	73·75	77
78	72·87	73·07	73·28	73·48	73·69	73·89	74·10	74·30	74·51	74·71	78
79	73·80	74·01	74·22	74·42	74·63	74·84	75·05	75·25	75·46	75·67	79
80	74·74	74·94	75·16	75·37	75·58	75·78	76·00	76·21	76·42	76·63	80
81	75·67	75·88	76·10	76·31	76·53	76·74	76·95	77·16	77·37	77·58	81
82	76·60	76·82	77·04	77·25	77·47	77·68	77·90	78·11	78·33	78·54	82
83	77·54	77·76	77·98	78·19	78·41	78·63	78·85	79·07	79·28	79·50	83
84	78·47	78·69	78·91	79·13	79·35	79·57	79·80	80·02	80·24	80·46	84
85	79·41	79·63	79·86	80·08	80·31	80·53	80·75	80·97	81 19	81·41	85
86	80·34	80·57	80·80	81·02	81·25	81·47	81·70	81·92	82·15	82·37	86
87	81·28	81·50	81·74	81·96	82·19	82·42	82·65	82·87	83·10	83·33	87
88	82·21	82·44	82·68	82·90	83·13	83·36	83·60	83·83	84·06	84·29	88
89	83·15	83·38	83·62	83·85	84·08	84·31	84·55	84·78	85·02	85·25	89
90	84·09	84·31	84·56	84·79	85·03	85·26	85·50	85·73	85·98	86·21	90
91	85·02	85·25	85·50	85·73	85·98	86·21	86·45	86·69	86·93	87·17	91
92	85·95	86·19	86·44	86·68	86·92	87·16	87·40	87·64	87·89	88·13	92
93	86·89	87·12	87·38	87·62	87·87	88·11	88·35	88·59	88·84	89·08	93
94	87·82	88·06	88·32	88·56	88·81	89·05	89·30	89·54	89·80	90·04	94
95	88·76	89·01	89·26	89·50	89·75	90·00	90·25	90·50	90·75	91·00	95
96	89·69	89·94	90·20	90·45	90·70	90·95	91·20	91·45	91·70	91·95	96
97	90·62	90·87	91·13	91·38	91·64	91·89	92·15	92·40	92·66	92·91	97
98	91·56	91·82	92·07	92·33	92·59	92·84	93·10	93·35	93·62	93·87	98
99	92·49	92·75	93·01	93·26	93·53	93·79	94·05	94·31	94·57	94·83	99
100	93·42	93·68	93·95	94·21	94·47	94·74	95·00	95·26	95·53	95·79	100

II. Tabelle zur Reduction der gefundenen Volume des Gases
(Die am Barometer abgelesene Zahl ist für Temperaturen von 0 bis 12°

760	730	732	734	736	738	740	742	744	746	748	760
1	0·961	0·963	0·966	0·968	0·971	0·974	0·976	0·979	0·982	0·984	1
2	1·921	1·926	1·932	1·937	1·942	1·947	1·953	1·958	1·963	1·968	2
3	2·882	2·889	2·898	2·905	2·913	2·921	2·929	2·937	2·945	2·953	3
4	3·842	3·852	3·864	3·874	3·884	3·895	3·905	3·916	3·926	3·937	4
5	4·803	4·816	4·830	4·842	4·855	4·868	4·882	4·895	4·908	4·921	5
6	5·763	5·779	5·796	5·810	5·826	5·842	5·858	5·874	5·890	5·905	6
7	6·724	6·742	6·762	6·779	6·797	6·816	6·834	6·853	6·871	6·889	7
8	7·684	7·705	7·728	7·747	7·768	7·790	7·810	7·832	7·853	7·874	8
9	8·645	8·668	8·693	8·716	8·739	8·763	8·787	8·811	8·834	8·858	9
10	9·61	9·63	9·66	9·68	9·71	9·74	9·76	9·79	9·82	9·84	10
11	10·57	10·59	10·62	10·65	10·68	10·71	10·74	10·77	10·80	10·82	11
12	11·53	11·56	11·59	11·62	11·65	11·68	11·71	11·75	11·78	11·81	12
13	12·49	12·52	12·55	12·59	12·62	12·66	12·69	12·73	12·76	12·79	13
14	13·45	13·48	13·52	13·56	13·59	13·63	13·66	13·70	13·74	13·78	14
15	14·41	14·44	14·48	14·52	14·56	14·60	14·64	14·69	14·73	14·77	15
16	15·37	15·41	15·45	15·49	15·53	15·58	15·62	15·67	15·71	15·75	16
17	16·33	16·37	16·41	16·46	16·50	16·55	16·60	16·65	16·69	16·73	17
18	17·29	17·33	17·38	17·43	17·47	17·52	17·57	17·62	17·67	17·72	18
19	18·25	18·29	18·35	18·40	18·45	18·50	18·55	18·60	18·65	18·70	19
20	19·21	19·26	19·32	19·37	19·42	19·47	19·53	19·58	19·63	19·68	20
21	20·17	20·22	20·28	20·34	20·39	20·44	20·50	20·56	20·61	20·66	21
22	21·13	21·19	21·25	21·31	21·36	21·42	21·48	21·54	21·59	21·65	22
23	22·09	22·15	22·21	22·27	22·33	22·39	22·45	22·51	22·57	22·64	23
24	23·05	23·11	23·18	23·24	23·30	23·36	23·43	23·50	23·56	23·63	24
25	24·01	24·07	24·14	24·21	24·27	24·34	24·41	24·48	24·54	24·61	25
26	24·97	25·04	25·11	25·18	25·24	25·31	25·38	25·45	25·52	25·59	26
27	25·93	26·00	26·07	26·14	26·21	26·28	26·36	26·43	26·50	26·58	27
28	26·89	26·96	27·04	27·12	27·18	27·26	27·33	27·41	27·48	27·56	28
29	27·85	27·92	28·00	28·08	28·15	28·23	28·31	28·39	28·47	28·55	29
30	28·82	28·89	28·97	29·05	29·13	29·21	29·29	29·37	29·45	29·53	30
31	29·78	29·86	29·94	30·02	30·10	30·18	30·26	30·35	30·43	30·51	31
32	30·74	30·82	30·91	30·99	31·07	31·15	31·24	31·33	31·41	31·50	32
33	31·70	31·78	31·87	31·96	32·04	32·13	32·21	32·30	32·39	32·48	33
34	32·66	32·75	32·84	32·93	33·01	33·10	33·19	33·28	33·37	33·46	34
35	33·62	33·71	33·80	33·89	33·98	34·07	34·17	34·27	34·36	34·45	35
36	34·58	34·67	34·77	34·86	34·95	35·05	35·15	35·25	35·34	35·43	36
37	35·54	35·63	35·73	35·83	35·92	36·02	36·12	36·22	36·32	36·42	37
38	36·50	36·60	36·70	36·80	36·90	37·00	37·10	37·20	37·30	37·40	38
39	37·47	37·57	37·67	37·77	37·87	37·97	38·07	38·18	38·28	38·39	39
40	38·42	38·52	38·64	38·74	38·84	38·95	39·05	39·16	39·26	39·37	40
41	39·38	39·48	39·60	39·71	39·81	39·92	40·02	40·14	40·24	40·36	41
42	40·34	40·44	40·56	40·68	40·78	40·89	41·00	41·12	41·22	41·34	42
43	41·30	41·41	41·53	41·64	41·75	41·86	41·97	42·10	42·20	42·32	43
44	42·27	42·38	42·50	42·62	42·73	42·84	42·95	43·07	43·18	43·30	44
45	43·22	43·34	43·46	43·58	43·69	43·81	43·93	44·06	44·17	44·29	45
46	44·18	44·30	44·42	44·54	44·66	44·78	44·90	45·03	45·15	45·27	46
47	45·15	45·26	45·39	45·52	45·64	45·76	45·88	46·01	46·13	46·26	47
48	46·10	46·23	46·36	46·49	46·61	46·73	46·85	46·99	47·12	47·24	48
49	47·06	47·19	47·32	47·44	47·57	47·70	47·83	47·97	48·10	48·23	49
50	48·03	48·16	48·30	48·42	48·55	48·68	48·82	48·95	49·08	49·21	50

auf einen Barometerstand von 760mm. (Fortsetzung.)
um 1mm, für 13 bis 19° um 2mm, für 20 bis 25° um 3mm zu vermindern.

760	730	732	734	736	738	740	742	744	746	748	760
51	48·99	49·12	49·26	49·39	49·52	49·65	49·79	49·93	50·06	50·19	51
52	49·96	50.08	50·22	50·36	50·49	50·63	50·77	50·91	51·04	51·18	52
53	50·91	51·05	51·19	51·33	51·46	51·60	51·75	51·89	52·02	52·16	53
54	51·87	52·01	52·16	52·30	52·44	52·58	52·72	52·87	53·01	53·15	54
55	52·83	52·98	53·13	53·27	53·41	53·55	53·70	53·85	53·99	54·14	55
56	53·79	53·94	54·09	54·23	54·37	54·52	54·68	54·83	54·97	55·11	56
57	54·75	54·90	55·05	55·20	55·35	55·50	55·65	55·80	55·95	56·10	57
58	55·71	55·86	56·02	56·17	56·32	56·47	56·63	56·78	56·93	57·08	58
59	56·67	56·83	56·99	57·14	57·29	57·44	57·60	57·76	57·92	58·07	59
60	57·63	57·79	57·95	58·10	58·26	58·42	58·58	58·74	58·90	59·05	60
61	58·59	58·75	58·91	59·07	59·23	59·39	59·56	59·72	59·88	60·04	61
62	59·55	59·72	59·88	60·04	60·20	60·36	60·53	60·70	60·86	61·02	62
63	60·51	60·68	60·85	61·01	61·17	61·34	61·51	61·68	61·84	62·00	63
64	61·47	61·64	61·81	61·98	62·15	62·32	62·49	62·66	62·82	62·99	64
65	62·43	62·60	62·77	62·94	63·11	63·28	63·46	63·64	63·81	63·98	65
66	63·39	63·57	63·74	63·91	64·08	64·26	64·44	64·62	64·79	64·96	66
67	64·35	64·53	64·71	64·88	65·05	65·23	65·41	65·59	65·77	65·94	67
68	65·31	65·50	65·68	65·85	66·02	66·20	66·38	66·56	66·74	66·92	68
69	66·27	66·45	66·64	66·82	67·00	67·18	67·37	67·55	67·73	67·91	69
70	67·24	67·42	67·61	67·79	67·97	68·16	68·34	68·53	68·71	68·89	70
71	68·20	68·39	68·58	68·76	68·94	69·13	69·32	69·51	69·69	69·88	71
72	69·16	69·35	69·54	69·73	69·92	70·11	70·30	70·49	70·68	70·86	72
73	70·12	70·31	70·51	70·69	70·88	71·08	71·27	71·47	71·66	71·85	73
74	71·08	71·28	71·48	71·66	71·85	72·05	72·25	72·45	72·64	72·83	74
75	72·04	72·24	72·44	72·63	72·82	73·02	73·22	73·42	73·62	73·82	75
76	73·00	73·20	73·40	73·60	73·80	74·00	74·20	74·40	74·60	74·80	76
77	73·96	74·17	74·37	74·57	74·77	74·97	75·18	75·39	75·59	75·79	77
78	74·92	75·12	75·33	75·53	75·74	75·95	76·16	76·37	76·57	76·77	78
79	75·88	76·09	76·30	76·50	76·71	76·92	77·13	77·34	77·55	77·75	79
80	76·84	77·05	77·27	77·47	77·68	77·90	78·10	78·32	78·53	78·74	80
81	77·80	78·02	78·23	78·44	78·65	78·87	79·08	79·30	79·51	79·72	81
82	78·76	78·98	79·20	79·41	79·62	79·84	80·06	80·28	80·50	80·71	82
83	79·72	79·94	80·16	80·38	80·60	80·82	81·04	81·26	81·48	81·69	83
84	80·68	80·90	81·12	81·34	81·56	81·79	82·01	82·24	82·46	82·68	84
85	81·64	81·87	82·10	82·31	82·53	82·76	82·99	83·22	83·44	83·66	85
86	82·60	82·83	83·06	83·28	83·50	83·73	83·97	84·20	84·42	84·64	86
87	83·56	83·79	84·02	84·25	84·48	84·71	84·94	85·17	85·40	85·62	87
88	84·52	84·76	85·00	85·22	85·45	85·68	85·92	86·15	86·38	86·61	88
89	85·48	85·72	85·96	86·19	86·42	86·66	86·89	87·13	87·36	87·59	89
90	86·45	86·68	86·93	87·16	87·39	87·63	87·87	88·11	88·34	88·58	90
91	87·41	87·65	87·89	88·12	88·36	88·61	88·85	89·09	89·33	89·56	91
92	88·37	88·61	88·86	89·09	89·33	89·58	89·82	90·07	90·31	90·55	92
93	89·33	89·57	89·82	90·06	90·30	90·55	90·80	91·05	91·29	91·53	93
94	90·29	90·54	90·79	91·03	91·27	91·53	91·78	92·03	92·27	92·51	94
95	91·25	91·50	91·75	92·00	92·25	92·50	92·75	93·00	93·25	93·50	95
96	92·21	92·46	92·72	92·97	93·22	93·47	93·73	83·98	94·23	94·48	96
97	93·17	93·43	93·68	93·93	94·19	94·45	94·71	94·96	95·22	95·47	97
98	94·13	94·39	94·65	94·90	95·16	95·42	95·68	95·94	96·20	96·45	98
99	95·09	95·35	95·61	95·87	96·13	96·39	96·66	96·92	97·18	97·43	99
100	96·05	96·32	96·58	96·84	97·11	97·37	97·63	97·89	98·16	98·42	100

II. Tabelle zur Reduction der gefundenen Volume des Gases
(Die am Barometer abgelesene Zahl ist für Temperaturen von 0 bis 12°

760	750	752	754	756	758	762	764	766	768	770	760
1	0·987	0·989	0·992	0·995	0·997	1·003	1·005	1·008	1·011	1·013	1
2	1·974	1·979	1·984	1·989	1·995	2·005	2·011	2·016	2·021	2·026	2
3	2·960	2·968	2·976	2·984	2·992	3·007	3·016	3·024	3·032	3·039	3
4	3·947	3·958	3·968	3·979	3·990	4·010	4·021	4·032	4·042	4·052	4
5	4·934	4·947	4·960	4·974	4·987	5·013	5·026	5·040	5·053	5·066	5
6	5·921	5·937	5·952	5·968	5·984	6·016	6·032	6·047	6·063	6·079	6
7	6·908	6·926	6·944	6·963	6·982	7·018	7·037	7·055	7·074	7·092	7
8	7·894	7·916	7·936	7·958	7·979	8·021	8·042	8·063	8·084	8·106	8
9	8·881	8·905	8·929	8·952	8·977	9·023	9·048	9·071	9·095	9·119	9
10	9·87	9·89	9·92	9·95	9·97	10·03	10·05	10·08	10·11	10·13	10
11	10·85	10·88	10·91	10·94	10·97	11·03	11·06	11·09	11·12	11·14	11
12	11·84	11·87	11·90	11·94	11·97	12·04	12·07	12·10	12·13	12·16	12
13	12·83	12·86	12·89	12·93	12·96	13·04	13·07	13·10	13·14	13·17	13
14	13·82	13·85	13·88	13·92	13·96	14·04	14·07	14·11	14·15	14·17	14
15	14·81	14·84	14·87	14·92	14·96	15·04	15·08	15·12	15·16	15·19	15
16	15·79	15·83	15·87	15·91	15·95	16·05	16·09	16·13	16·17	16·21	16
17	16·78	16·82	16·86	16·91	16·95	17·05	17·09	17·14	17·18	17·22	17
18	17·77	17·81	17·85	17·90	17·95	18·05	18·10	18·15	18·19	18·23	18
19	18·75	18·80	18·85	18·90	18·95	19·05	19·10	19·15	19·20	19·25	19
20	19·74	19·79	19·84	19·89	19·95	20·05	20·11	20·16	20·21	20·26	20
21	20·72	20·77	20·83	20·89	20·94	21·05	21·11	21·17	21·22	21·27	21
22	21·71	21·76	21·82	21·88	21·94	22·06	22·12	22·18	22·23	22·28	22
23	22·70	22·75	22·81	22·88	22·94	23·06	23·12	23·18	23·24	23·30	23
24	23·69	23·74	23·80	23·87	23·93	24·06	24·13	24·19	24·25	24·31	24
25	24·67	24·73	24·80	24·87	24·93	25·06	25·13	25·20	25·26	25·32	25
26	25·66	25·72	25·79	25·86	25·93	26·06	26·14	26·21	26·27	26·34	26
27	26·65	26·71	26·78	26·86	26·93	27·07	27·15	27·22	27·28	27·35	27
28	27·63	27·70	27·77	27·85	27·92	28·07	28·15	28·23	28·29	28·36	28
29	28·62	28·69	28·76	28·84	28·92	29·07	29·16	29·24	29·30	29·37	29
30	29·60	29·68	29·76	29·84	29·92	30·07	30·16	30·24	30·32	30·39	30
31	30·59	30·67	30·75	30·84	30·92	31·08	31·17	31·25	31·33	31·41	31
32	31·58	31·66	31·74	31·83	31·92	32·08	32·17	32·26	32·34	32·42	32
33	32·56	32·65	32·73	32·82	32·91	33·08	33·18	33·27	33·35	33·43	33
34	33·55	33·64	33·73	33·82	33·91	34·09	34·18	34·28	34·36	34·45	34
35	34·54	34·63	34·72	34·82	34·91	35·09	35·19	35·28	35·37	35·46	35
36	35·52	35·62	35·71	35·81	35·91	36·09	36·19	36·29	36·38	36·47	36
37	36·51	36·61	36·71	36·81	36·90	37·09	37·20	37·30	37·39	37·49	37
38	37·50	37·70	37·60	37·80	37·90	38·10	38·20	38·30	38·40	38·50	38
39	38·49	38·59	38·69	38·80	38·90	39·10	39·21	39·31	39·41	39·51	39
40	39·47	39·58	39·68	39·79	39·90	40·10	40·21	40·32	40·42	40·52	40
41	40·46	40·56	40·67	40·79	40·89	41·11	41·22	41·33	41·43	41·54	41
42	41·44	41·55	41·66	41·78	41·89	42·11	42·22	42·34	42·44	42·55	42
43	42·43	42·54	42·66	42·78	42·89	43·11	43·23	43·35	43·45	43·56	43
44	43·42	43·53	43·65	43·77	43·89	44·12	44·23	44·35	44·46	44·58	44
45	44·40	44·52	44·64	44·76	44·88	45·12	45·24	45·36	45·47	45·59	45
46	45·39	45·51	45·63	45·76	45·88	46·12	46·24	46·36	46·48	46·60	46
47	46·38	46·50	46·63	46·76	46·88	47·12	47·25	47·38	47·49	47·61	47
48	47·36	47·49	47·62	47·75	47·87	48·13	48·25	48·39	48·51	48·63	48
49	48·35	48·48	48·61	48·74	48·87	49·13	49·26	49·40	49·52	49·64	49
50	49·34	49·47	49·60	49·74	49·87	50·13	50·26	50·40	50·53	50·66	50

auf einen Barometerstand von 760 mm. (Fortsetzung.)
um 1 mm, für 13 bis 19° um 2 mm, für 20 bis 25° um 3 mm zu vermindern.

760	750	752	754	756	758	762	764	766	768	770	760
51	50·33	50·46	50·60	50·74	50·87	51·14	51·27	51·41	51·54	51·67	51
52	51·32	51·45	51·59	51·73	51·87	52·14	52·28	52·42	52·55	52·68	52
53	52·30	52·44	52·58	52·73	52·87	53·14	53·28	53·42	53·56	53·70	53
54	53·29	53·43	53·57	53·72	53·86	54·14	54·28	54·43	54·57	54·72	54
55	54·28	54·42	54·56	54·71	54·86	55·15	55·29	55·44	55·58	55·73	55
56	55·26	55·41	55·56	55·71	55·86	56·15	56·29	56·45	56·59	56·74	56
57	56·25	56·40	56·55	56·70	56·85	57·15	57·30	57·45	57·60	57·76	57
58	57·24	57·39	57·54	57·69	57·85	58·15	58·30	58·46	58·61	58·77	58
59	58·22	58·38	58·53	58·69	58·85	59·16	59·31	59·47	59·62	59·78	59
60	59·21	59·37	59·52	59·68	59·84	60·16	60·32	60·47	60·63	60·79	60
61	60·20	60·36	60·52	60·68	60·84	61·16	61·32	61·48	61·64	61·81	61
62	61·19	61·35	61·51	61·67	61·84	62·16	62·33	62·49	62·65	62·82	62
63	62·17	62·34	62·50	62·67	62·83	63·17	63·33	63·50	63·67	63·84	63
64	63·16	63·33	63·49	63·66	63·83	64·17	64·34	64·51	64·68	64·85	64
65	64·15	64·32	64·49	64·66	64·83	65·17	65·34	65·51	65·69	65·86	65
66	65·13	65·31	65·48	65·65	65·82	66·17	66·35	66·52	66·70	66·88	66
67	66·12	66·30	66·47	66·64	66·82	67·18	67·35	67·53	67·71	67·89	67
68	67·10	67·29	67·46	67·64	67·82	68·18	68·36	68·54	68·72	68·90	68
69	68·09	68·28	68·45	68·63	68·82	69·18	69·36	69·54	69·73	69·91	69
70	69·08	69·26	69·44	69·63	69·82	70·18	70·37	70·55	70·74	70·92	70
71	70·07	70·25	70·43	70·62	70·81	71·19	71·37	71·56	71·75	71·94	71
72	71·05	71·24	71·43	71·62	71·81	72·19	72·38	72·57	72·76	72·95	72
73	72·04	72·23	72·42	72·61	72·81	73·19	73·38	73·57	73·77	73·97	73
74	73·03	73·22	73·41	73·61	73·80	74·19	74·39	74·58	74·78	74·98	74
75	74·01	74·21	74·40	74·60	74·80	75·20	75·39	75·59	75·79	75·99	75
76	75·00	75·20	75·40	75·60	75·80	76·20	76·40	76·60	76·80	77·01	76
77	75·99	76·19	76·39	76·59	76·79	77·20	77·40	77·60	77·81	78·02	77
78	76·97	77·18	77·38	77·58	77·79	78·20	78·41	78·61	78·82	79·03	78
79	77·96	78·17	78·37	78·58	78·79	79·21	79·41	79·62	79·83	80·04	79
80	78·94	79·16	79·36	79·58	79·79	80·21	80·42	80·63	80·84	81·06	80
81	79·93	80·15	80·35	80·57	80·79	81·21	81·42	81·64	81·85	82·07	81
82	80·92	81·14	81·35	81·56	81·78	82·21	82·43	82·65	82·87	83·09	82
83	81·91	82·13	82·34	82·56	82·78	83·22	83·44	83·66	83·88	84·10	83
84	82·90	83·12	83·34	83·56	83·78	84·22	84·44	84·66	84·89	85·11	84
85	83·88	84·11	84·33	84·55	84·78	85·22	85·45	85·67	85·90	86·13	85
86	84·87	85·10	85·32	85·55	85·78	86·22	86·46	86·67	86·91	87·14	86
87	85·85	86·08	86·31	86·54	86·77	87·23	87·46	87·68	87·92	88·15	87
88	86·84	87·07	87·30	87·54	87·77	88·23	88·47	88·69	88·93	89·17	88
89	87·82	88·06	88·29	88·53	88·77	89·23	89·47	89·70	89·94	90·18	89
90	88·81	89·05	89·29	89·52	89·77	90·23	90·48	90·71	90·95	91·19	90
91	89·80	90·04	90·28	90·52	90·76	91·24	91·48	91·72	91·96	92·21	91
92	90·79	91·03	91·27	91·51	91·76	92·24	92·49	92·73	92·97	93·22	92
93	91·77	92·02	92·26	92·51	92·76	93·24	93·49	93·74	93·98	94·23	93
94	92·76	93·01	93·26	93·50	93·75	94·24	94·49	94·74	94·99	95·24	94
95	93·74	94·00	94·25	94·50	94·75	95·25	95·50	95·75	96·00	96·26	95
96	94·73	94·98	95·24	95·49	95·75	96·25	96·51	96·76	97·01	97·27	96
97	95·72	95·97	96·23	96·49	96·75	97·25	97·51	97·77	98·02	98·29	97
98	96·70	96·96	97·22	97·48	97·74	98·25	98·52	98·77	99·03	99·30	98
99	97·69	97·95	98·21	98·48	98·74	99·26	99·52	99·78	100·04	100·31	99
100	98·68	98·95	99·21	99·47	99·74	100·26	100·53	100·79	101·05	101·32	100

Tabelle III.

ccm NO	N		NO		N_2O_3	
	Milligramme	Gewichtsprocent bei Anwendung von 1 ccm Säure von 60° Baumé	Milligramme	Gewichtsprocent bei Anwendung von 1 ccm Säure von 60° Baumé	Milligramme	Gewichtsprocent bei Anwendung von 1 ccm Säure von 60° Baumé
1	0·627	0·0366	1·343	0·0785	1·701	0·0995
2	1·254	0·0732	2·686	0·1570	3·402	0·1990
3	1·881	0·1098	4·029	0·2355	5·103	0·2985
4	2·508	0·1464	5·372	0·3140	6·804	0·3980
5	3·135	0·1830	6·715	0·3925	8·506	0·4975
6	3·762	0·2196	8·058	0·4710	10·206	0·5970
7	4·389	0·2562	9·401	0·5495	11·907	0·6965
8	5·016	0·2928	10·744	0·6280	13·608	0·7960
9	5·643	0·3294	12·087	0·7065	15·309	0·8955

F. Die Untersuchung der aus dem Gay-Lussac austretenden Gase.

1. Die Bestimmung des Sauerstoffes. Dieselbe geschieht zweckmässig mittelst des von Max Liebig erfundenen Apparates, welcher bereits S. 78 ausführlich beschrieben wurde.

2. Die Bestimmung der schwefligen Säure. Aus dem (S. 132) schon angegebenen Grunde kann man in diesem Falle die Reich'sche Methode nicht anwenden. Man saugt desshalb ein bestimmtes Volumen der (vorher durch Baumwolle filtriren) Austrittsgase durch Sodalösung und giesst letztere nach starker Verdünnung mit Wasser in Chlor- oder Bromwasser. Die mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit wird zum beginnenden Sieden erhitzt und mit Chlorbarium gefällt. Je 1 g schwefelsaurer Baryt entspricht 95,77 ccm schwefliger Säure.

3. Bestimmung der salpetrigen Säure. Man saugt ein bestimmtes Volumen des Gases durch ein kleines eine abgemessene Menge conc. Schwefelsäure enthaltendes Gefäss. Die so erhaltene Nitrose lässt man auf übermangansaures Kali einwirken, wobei folgende Reaction vor sich geht:

$$5\,N_2O_3 + 4\,MnO_4K + 6\,SO_4H_2 = 10\,NO_3H + 2\,SO_4K_2 + 4SO_4Mn + H_2O$$

Die Chamäleonlösung bereitet man sich durch Auflösen von 15,82 g reinen übermangansauren Kalis in 1 l Wasser. Dieselbe wird nach bekannter Weise mit Eisendraht oder bequemer mit Oxalsäure (siehe unter Analyse der Eisenerze) gestellt. Ein abgemessenes Volumen der Chamäleonlösung wird in einem Kochkolben mit der etwa fünffachen Menge

Wasser versetzt und die Flüssigkeit auf 35—40° erwärmt. Alsdann lässt man die Nitrose aus einer mit Glashahn versehenen Bürette langsam unter Umschütteln so lange zufliessen, bis Entfärbung der Flüssigkeit eintritt.

4. Bestimmung des Stickoxyds. Lunge[1]) lässt das Stickoxyd durch Chamäleonlösung absorbiren, versetzt mit stark saurer Eisenvitriollösung von bestimmter Wirkung auf erstere und titrirt mit Chamäleon aus.

Man lässt das durch Baumwolle filtrirte Gas Sodalösung und conc. Schwefelsäure (zur Absorption der schwefligen und salpetrigen Säure) und hierauf folgenden Apparat passiren. Fig. 27 ist ein Rohr von 8—10 mm lichter Weite, in solcher Weise gebogen, dass die Entfernung von *a* bis *b* 50 ccm, und von *a* bis *c* 10 ccm beträgt. Nimmt man das Rohr zu enge,

Fig. 27.

so reissen die Gasblasen die ganze Flüssigkeit mit; bei der angegebenen Weite folgen sie sich in regelmässigen Intervallen bis *c*, wobei die Flüssigkeitsoberfläche sich fortwährend erneuert. Bei grösserer Weite muss man zu viel Flüssigkeit anwenden.

Man versetzt nun 30 ccm Chamäleonlösung (15,82 g in 1 Liter) mit 50 ccm saurer Eisenvitriollösung, welche man durch Auflösen von 50 g krystallisirtem Eisenvitriol in einem Gemische von 250 g englischer Schwefelsäure und 750 g Wasser sich bereitet hat. Den Ueberschuss der Eisenvitriollösung titrirt man mit Chamäleon zurück. Alsdann giebt man 30 ccm Chamäleonlösung in den Absorptionsapparat, setzt 1 ccm Schwefelsäure von 1,25 spec. Gew. hinzu[2]), leitet das zu untersuchende Gasgemenge durch, entleert die Röhre, spült nach, setzt 50 ccm der Eisenvitriollösung hinzu und titrirt wieder mit Chamäleon zurück. Die Anzahl von Cubikcenti-

---

[1]) Chem. Ind. **4**, 345.

[2]) Neutrale Chamäleonlösung würde das Stickoxyd unter Ausscheidung von Mangansuperoxyd, welches sich fest an die Glaswandungen anlegt und ein Zurücktitriren unthunlich macht, absorbiren. Desshalb der Zusatz von etwas Säure.

metern Chamäleon, welche man nun zum Zurücktitriren mehr gebraucht, sind durch das im durchgesaugten Gasvolumen enthaltene Stickoxyd zerstört worden.

Von diesen vier hier genannten Gasen (Sauerstoff, schweflige Säure, salpetrige Säure und Stickoxyd) wird die Bestimmung des Sauerstoffs weitaus am häufigsten vorgenommen.

G. Die Prüfung der Schwefelsäure.

1. Die Ermittelung der Stärke geschieht mit Hülfe des Beaumé'schen Aräometers. Die dem in die Fabrikpraxis neu eintretenden Chemiker in der Regel wenig geläufigen Beziehungen zwischen Graden Beaumé, specifischem Gewicht u. s. w. lassen die folgenden Tabellen erkennen.

I. Bineau's Tabelle über den Gehalt der wässerigen Schwefelsäure an Hydrat u. Anhydrid.

Grade Beaumé	Specifisches Gewicht	Bei 0° Procente von		Bei 15° Procente von	
		Hydrat SO_4H_2	Anhydrid SO_3	Hydrat SO_4H_2	Anhydrid SO_3
5	1,036	5,1	4,2	5,4	4,5
10	1,075	10,3	8,4	10,9	8,9
15	1,116	15,5	12,7	16,3	13,3
20	1,161	21,2	17,3	22,4	18,3
25	1,209	27,2	22,2	28,3	23,1
30	1,262	33,6	27,4	34,8	28,4
33	1,296	37,6	30,7	38,9	31,8
35	1,320	40,4	33,0	41,6	34,0
36	1,332	41,7	34,1	43,0	35,1
37	1,345	43,1	35,2	44,3	36,2
38	1,357	44,5	36,3	45,5	37,2
39	1,370	45,9	37,5	46,9	38,3
40	1,383	47,3	38,6	48,4	39,5
41	1,397	48,7	39,7	49,9	40,7
42	1,410	50,0	40,8	51,2	41,8
43	1,424	51,4	41,9	52,5	42,9
44	1,438	52,8	43,1	54,0	44,1
45	1,453	54,3	44,3	55,4	45,2
46	1,468	55,7	45,5	56,9	46,4
47	1,483	57,1	46,6	58,2	47,5
48	1,498	58,5	47,8	59,6	48,7
49	1,514	60,0	49,0	61,1	50,0
50	1,530	61,4	50,1	62,6	51,1
51	1,546	62,9	51,3	63,9	52,2
52	1,563	64,4	52,6	65,4	53,4
53	1,580	65,9	53,8	66,9	54,6
54	1,597	67,4	55,0	68,4	55,8
55	1,615	68,9	56,2	70,0	57,1
56	1,634	70,5	57,5	71,6	58,4
57	1,652	72,1	58,8	73,2	59,7
58	1,671	73,6	60,1	74,7	61,0
59	1,691	75,2	61,4	76,3	62,3
60	1,711	76,9	62,8	78,0	63,6
61	1,732	78,6	64,2	79,8	65,1
62	1,753	80,4	65,7	81,7	66,7
63	1,774	82,4	67,2	83,9	68,5
64	1,796	84,6	69,0	86,3	70,4
65	1,819	87,4	71,3	89,5	73,0
65,5	1,830	89,1	72,7	91,8	74,9
65,8	1,837	90,4	73,8	94,5	77,1
66	1,842	91,3	74,5	100,0	81,6
66,2	1,846	92,5	75,5		
66,4	1,852	95,0	77,5		
66,6	1,857	100,0	81,6		

2. Kolb's Tabelle über den Säuregehalt der wässerigen Schwefelsäure bei 15°.

Grade Beaumé	Specifisches Gewicht	100 Gewichtstheile enthalten				1 Liter enthält in Kilogramm			
		SO_3	SO_4H_2	Säure von 60°	Säure von 53°	SO_3	SO_4H_2	Säure von 60°	Säure von 53°
0	1,000	0,7	0,9	1,2	1,3	0,007	0,009	0,012	0,013
1	1,007	1,5	1,9	2,4	2,8	0,015	0,019	0,024	0,028
2	1,014	2,3	2,8	3,6	4,2	0,023	0,028	0,036	0,042
3	1,022	3,1	3,8	4,9	5,7	0,032	0,039	0,050	0,058
4	1,029	3,9	4,8	6,1	7,2	0,040	0,049	0,063	0,074
5	1,037	4,7	5,8	7,4	8,7	0,049	0,060	0,077	0,090
6	1,045	5,6	6,8	8,7	10,2	0,059	0,071	0,091	0,107
7	1,052	6,4	7,8	10,0	11,7	0,067	0,082	0,105	0,123
8	1,060	7,2	8,8	11,3	13,1	0,076	0,093	0,120	0,139
9	1,067	8,0	9,8	12,6	14,6	0,085	0,105	0,134	0,156
10	1,075	8,8	10,8	13,8	16,1	0,095	0,116	0,148	0,173
11	1,083	9,7	11,9	15,2	17,8	0,105	0,129	0,165	0,193
12	1,091	10,6	13,0	16,7	19,4	0,116	0,142	0,182	0,211
13	1,100	11,5	14,1	18,1	21,0	0,126	0,155	0,199	0,231
14	1,108	12,4	15,2	19,5	22,7	0,137	0,168	0,216	0,251
15	1,116	13,2	16,2	20,7	24,2	0,147	0,181	0,231	0,270
16	1,125	14,1	17,3	22,2	25,8	0,159	0,195	0,250	0,290
17	1,134	15,1	18,5	23,7	27,6	0,172	0,210	0,269	0,313
18	1,142	16,0	19,6	25,1	29,2	0,183	0,224	0,287	0,333
19	1,152	17,0	20,8	26,6	31,0	0,196	0,239	0,306	0,357
20	1,162	18,0	22,2	28,4	33,1	0,209	0,258	0,330	0,385
21	1,171	19,0	23,3	29,8	34,8	0,222	0,273	0,349	0,407
22	1,180	20,0	24,5	31,4	36,6	0,236	0,289	0,370	0,432
23	1,190	21,1	25,8	33,0	38,5	0,251	0,307	0,393	0,458
24	1,200	22,1	27,1	34,7	40,5	0,265	0,325	0,416	0,486
25	1,210	23,2	28,4	36,4	42,4	0,281	0,344	0,440	0,513
26	1,220	24,2	29,6	37,9	44,2	0,295	0,361	0,463	0,539
27	1,231	25,3	31,0	39,7	46,3	0,311	0,382	0,489	0,570
28	1,241	26,3	32,2	41,2	48,1	0,326	0,400	0,511	0,597
29	1,252	27,3	33,4	42,8	49,9	0,342	0,418	0,536	0,625
30	1,263	28,3	34,7	44,4	51,8	0,357	0,438	0,561	0,654
31	1,274	29,4	36,0	46,1	53,7	0,374	0,459	0,587	0,684
32	1,285	30,5	37,4	47,9	55,8	0,392	0,481	0,616	0,717
33	1,297	31,7	38,8	49,7	57,9	0,411	0,503	0,645	0,751
34	1,308	32,8	40,2	51,5	60,0	0,429	0,526	0,674	0,785
35	1,320	33,9	41,6	53,3	62,1	0,447	0,549	0,704	0,820
36	1,332	35,1	43,0	55,1	64,2	0,468	0,573	0,734	0,856
37	1,345	36,2	44,4	56,9	66,3	0,487	0,597	0,765	0,892
38	1,357	37,2	45,5	58,3	67,9	0,505	0,617	0,791	0,921
39	1,370	38,3	46,9	60,0	70,0	0,525	0,642	0,822	0,959
40	1,383	39,5	48,3	61,9	72,1	0,546	0,668	0,856	0,997
41	1,397	40,7	49,8	63,8	74,3	0,569	0,696	0,891	1,038
42	1,410	41,8	51,2	65,6	76,4	0,589	0,722	0,925	1,077
43	1,424	42,9	52,6	67,4	78,5	0,611	0,749	0,960	1,108
44	1,438	44,1	54,0	69,1	80,6	0,634	0,777	0,994	1,159
45	1,453	45,2	55,4	70,9	82,7	0,657	0,805	1,030	1,202
46	1,468	46,4	56,9	72,9	84,9	0,681	0,835	1,070	1,246

Grade Baumé	Specifisches Gewicht	100 Gewichtstheile enthalten				1 Liter enthält in Kilogramm			
		SO_3	SO_4H_2	Säure von 60°	Säure von 53°	SO_3	SO_4H_2	Säure von 60°	Säure von 53°
47	1,483	47,6	58,3	74,7	87,0	0,706	0,864	1,108	1,290
48	1,498	48,7	59,6	76,3	89,0	0,730	0,893	1,143	1,333
49	1,514	49,8	61,0	78,1	91,0	0,754	0,923	1,182	1,378
50	1,530	51,0	62,5	80,0	93,3	0,780	0,956	1,224	1,427
51	1,540	52,2	64,0	82,0	95,5	0,807	0,990	1,268	1,477
52	1,563	53,5	65,5	83,9	97,8	0,836	1,024	1,311	1,529
53	1,580	54,9	67,0	85,8	100,0	0,867	1,059	1,355	1,580
54	1,597	56,0	68,6	87,8	102,4	0,894	1,095	1,402	1,636
55	1,615	57,1	70,0	89,6	104,5	0,922	1,131	1,447	1,688
56	1,634	58,4	71,6	91,7	106,9	0,954	1,170	1,499	1,747
57	1,652	59,7	73,2	93,7	109,2	0,986	1,210	1,548	1,804
58	1,671	61,0	74,7	95,7	111,5	1,019	1,248	1,599	1,863
59	1,691	62,4	76,4	97,8	114,0	1,055	1,292	1,654	1,928
60	1,711	63,8	78,1	100,0	116,6	1,092	1,336	1,711	1,995
61	1,732	65,2	79,9	102,3	119,2	1,129	1,384	1,772	2,065
62	1,753	66,7	81,7	104,6	121,9	1,169	1,432	1,838	2,137
63	1,774	68,7	84,1	107,7	125,5	1,219	1,492	1,911	2,226
64	1,796	70,6	86,5	110,8	129,1	1,268	1,554	1,990	2,319
65	1,819	73,2	89,7	114,8	133,8	1,332	1,632	2,088	2,434
66	1,842	81,6	100,0	128,0	149,3	1,503	1,842	2,358	2,750

Die aräometrische Gehaltsermittelung der Schwefelsäure ist bei concentrirtester und bei salpetrigsäurehaltiger Säure (Nitrose) nicht ganz genau. Die übrigen Verunreinigungen der Schwefelsäure sind ohne merkbaren Einfluss auf die Angaben des Aräometers.

In den Schwefelsäurefabriken wird die Stärke der Säure meist mittelst des Beaumé'schen Aräometers bestimmt. Will man ihr specifisches Gewicht bestimmen, so bedient man sich hierzu der Densimeter[1]) von Fleischer.

2. Die Prüfung der Schwefelsäure auf Verunreinigungen. Es soll hier nur auf diejenigen Stoffe Rücksicht genommen werden, deren Nachweis im Fabrikbetriebe erfordert wird.

a) Prüfung auf gelöste feste Substanzen. Man verdampft in einem Platinschälchen eine genügende Menge der betreffenden Schwefelsäure bei gelinder Temperatur auf dem Sandbade. Ein verbleibender Rückstand kann namentlich aus schwefelsaurem Natron, — Kalk, — Eisen und Blei bestehen.

b) Prüfung auf Eisen. Man erkennt dasselbe an der röthlichen

[1]) Dingl. pol. Journ. **222**, 159; zu beziehen von Geissler's Nachfolger in Bonn u. von Primavesi in Magdeburg.

Färbung des unter a) erhaltenen Rückstandes. Oder man prüft die Säure direct mit Ferrocyankalium, resp. Rhodankalium.

c) Prüfung auf schwefelsaures Blei. Man verdünnt die Säure mit Wasser, wobei sich das schwefelsaure Blei häufig ausscheidet. Oder man fällt letzteres durch Zusatz des 3—4fachen Volumens starken Alkohols aus. Oder endlich man setzt 1 bis 2 Tropfen Salzsäure hinzu, wobei sich weisse durch mehr Salzsäure oder beim Erhitzen verschwindende Wolken bilden.

d) Prüfung auf Arsen. Man verdünnt die Schwefelsäure mit Wasser und prüft nach dem Zusatz von Zink[1]) im Marsh'schen Apparat. Bei Gegenwart von schwefliger Säure, salpetriger und Salpetersäure wird der Nachweis des Arsens auf diesem Wege unsicher. Man wendet alsdann die Reinsch'sche Probe an. Die Schwefelsäure wird mit gleichen Maasstheilen Wasser und reiner Salzsäure verdünnt und ein blankes Kupferblech in die gelinde erwärmte Flüssigkeit eingetaucht. Bei Gegenwart von Arsen überzieht sich das Blech mit einem schiefergrauen Ueberzug von $Cu_5 As_2$. (Ist das Arsen als Arsensäure vorhanden, so muss man längere Zeit erwärmen.)

e) Prüfung auf Stickstoffsauerstoffverbindungen. In den Fabriklaboratorien wendet man hierzu das Diphenylamin an. Man vermischt die Säure, falls sie concentrirt ist, mit einigen Tropfen Wasser, giesst etwas von dem Reagens in ein Kelchglas, fügt die zu prüfende Säure hinzu und rührt mit einem Glasstabe um. Bei Gegenwart von Stickstoffsauerstoffverbindungen färbt sich die Flüssigkeit prachtvoll blau.

Bei grösserem Gehalte an Stickstoffsauerstoffverbindungen kann man selbstverständlich auch mit Eisenvitriol — oder verdünnter Indigolösung prüfen. Die salpetrige und Untersalpetersäure weist man durch Bläuung von jodkaliumhaltigem Stärkekleister nach.

f) Prüfung auf Salzsäure. Dieselbe rührt von dem Kochsalzgehalt des Salpeters her und wird nachgewiesen, indem man die mit Wasser verdünnte Säure mit salpetersaurem Silber versetzt.

g) Prüfung auf schweflige Säure. Schwach gebläute Jodstärkelösung wird entfärbt. Oder man führt die schweflige Säure durch Zink, resp. Aluminium in Schwefelwasserstoff über und prüft auf letzteren mit Bleipapier oder einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium.

---

[1]) Da völlig arsenfreies Zink schwierig zu beschaffen ist, empfiehlt Lunge statt dessen die Anwendung von Aluminiumblech.

II. Sulfat.

Von

Dr. Böckmann.

1. Das Kochsalz.

Man verwendet meist Siedesalz oder Steinsalz, zuweilen auch das bei der Fabrikation des Salpeters (aus Natronsalpeter und Chlorkalium) als Nebenproduct gewonnene Kochsalz.

Das Salz wird regelmässig auf seinen Gehalt an Chlornatrium und Wasser, zuweilen auch auf schwefelsauren Kalk, Chlormagnesium, schwefelsaures Natron und Unlösliches geprüft.

a) Die Herstellung der Durchschnittsprobe. Von jeder neu angekommenen Sendung nimmt man entweder nach beendigtem Ausladen (aus dem Schiffe oder Wagen) eine Probe im Lagerraume an verschiedenen Stellen der Salzhaufen oder man nimmt während des Ausladens zeitweise kleine Proben, welche jeweils in eine bereit stehende Probekiste geworfen werden.

In beiden Fällen wird nach beendigter Probenahme der Inhalt der Kiste auf ein auf den Fussboden ausgelegtes grosses Stück starken Packpapieres flach ausgebreitet und vorhandene grössere Knollen mit einem grossen porzellanenen Pistill zerdrückt. Alsdann mischt man die ganze Probe tüchtig, indem man zu wiederholten Malen dieselbe zu einem Haufen aufschichtet und dann wieder flach ausbreitet. Schliesslich füllt man einige hundert Gramm in eine trockene Stöpselflasche.

b) Die Bestimmung der Feuchtigkeit. Von dem Inhalte der Stöpselflasche werden 200 Gramm auf einer grossen Handwage oder auf einer anderen bis zu 0,1 g empfindlichen Wage abgewogen und dieselben in einer sauberen Eisenblechschale anfangs gelinde, später stärker über freiem Feuer unter zeitweiligem Umrühren erhitzt. Wenn die Masse staubigtrocken geworden ist, bringt man sie von der Schale wieder auf die Wage und erfährt durch die sich ergebende Gewichtsdifferenz den Gehalt an Feuchtigkeit.

c) Die Bestimmung des Chlornatriums. Man zerreibt rasch den übrigen Inhalt der Stöpselflasche in einem grossen Porzellanmörser und wägt 10 g des Pulvers ab[1]). Diese Menge löst man in 1 l Wasser

[1]) Ein feines Zerreiben und gutes Mischen der Probe ist unbedingt erforderlich, wenn man den Gehalt an Cl Na richtig finden will.

und nimmt hiervon 10 ccm (= 0,1 g Salz) zur Titration mit Silberlösung. Es ist selbstverständlich nicht nöthig, eine $^1/_{10}$ Normalsilberlösung hierzu anzuwenden, jedoch mache man die Lösung wenigstens annähernd so stark und versäume nicht, dieselbe vor ihrem Gebrauch mit reiner Kochsalzlösung zu stellen.

d) Die Bestimmung der übrigen Bestandtheile. Man wägt 10 g Salz ab und löst dieselben in Wasser auf. Zur Bestimmung des in Wasser unlöslichen Rückstandes schneidet man sich zwei genau gleich schwere Filter, filtrirt durch dasjenige, welches auf der linken Schale der Wage lag und trocknet beide Filter bis zum constanten Gewicht. Die Gewichtzunahme des Filters der linken Schale mit 10 multiplicirt ergiebt die Procente des Unlöslichen. Letzteres ist auf beigemengten Gyps zu prüfen.

Das Filtrat bringt man auf 500 ccm und nimmt hiervon 150 ccm (= 3 g Salz) für die Bestimmung der Schwefelsäure und weitere 150 ccm für Kalk und Magnesia. Zur Ermittlung des schwefelsauren Natrons misst man 50 ccm ab, versetzt dieselben in einer Platinschale mit $1^1/_2$ ccm reiner conc. Schwefelsäure, dampft ab und glüht. Der neutrale Rückstand besteht aus den Sulfaten des Kalks, der Magnesia und des Natrons. Durch einfache Rechnung ergiebt sich hieraus die Menge des letzteren.

2. Die Schwefelsäure.

Prüfung derselben siehe oben. Man wendet ungereinigte Kammersäure oder eine Säure an, welche im Glover-Thurm oder in den auf den Pyritöfen befindlichen Pfannen concentrirt worden ist. Nöthigenfalls vermischt man mit Kammersäure, um die geeignete Grädigkeit (59—60° B., jedenfalls aber nicht unter 55°) zu erhalten. — Wendet man das fabricirte Sulfat zur Glasfabrikation an, so ist ein Eisengehalt der Schwefelsäure schädlich.

3. Die Prüfung des Sulfates.

Den Sodafakrikanten interessirt in der Regel nur der Gehalt an unzersetztem Kochsalz und an freier Säure. Beide Bestimmungen werden täglich ausgeführt.

Man wägt 10 g Sulfat ab, löst sie in warmem Wasser, bringt auf 200 ccm und misst hiervon 20 ccm (= 1 g Sulfat) zur Bestimmung der freien Säure ab. Man titrirt nach Zusatz von Lackmustinctur mit Normalnatron.

Zur Ermittlung des Kochsalzes misst man ebenfalls 20 ccm ab, versetzt dieselben mit der im vorigen Versuche gefundenen, zur Neutrali-

sation der freien Säure nöthigen Menge von Normalnatron und titrirt nach Zusatz einiger Tropfen chromsauren Kalis mit Silberlösung.

Hin und wieder wird es für den Fabrikanten von Interesse sein, eine vollständige Analyse des Sulfats ausführen zu lassen. Wird das Sulfat nicht in der Fabrik selbst auf Soda verarbeitet, sondern an Glasfabriken etc. verkauft, so ist eine derartige vollständige Analyse ohnehin nicht zu umgehen.

Ich empfehle alsdann folgendermaassen zu verfahren. Eine grössere, im Porzellanmörser hinlänglich fein gepulverte Durchschnittsprobe wird im Trockenschrank bei nicht ganz 100° (oder auch bei 100°) getrocknet. Alsdann wägt man zur Bestimmung des in Wasser Unlöslichen genau 50 g des trocknen Sulfates ab, löst dieselben im Wasser und filtrirt den in Wasser unlöslichen Rückstand (Kieselsäure und etwas Eisenoxyd) auf ein Filter, welches auf der Wage mit einem genau gleich schweren Filter tarirt wurde. Beide Filter werden gleichzeitig getrocknet. Die Gewichtsmenge, welche dem als Tara dienenden leeren Filter zur Wiederherstellung des Gleichgewichtes hinzuzufügen ist, giebt mit 2 multiplicirt den Procentgehalt an unlöslichem Rückstand.

Weitere 50 g werden in Wasser gelöst, die Lösung zu 1 Liter verdünnt und durch ein Faltenfilter filtrirt. $^1/_4$ Liter (entsprechend 12,5 g Sulfat) wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag nach oberflächlichem Auswaschen in Salzsäure gelöst und nochmals gefällt. Der noch feuchte Niederschlag wird sammt dem Filter in den Platintiegel gebracht. Im Filtrat wird der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak bei beginnender Siedehitze gefällt und nach 12stündigem Digeriren an einem warmen Orte abfiltrirt. Der gefundene Aetzkalk wird auf schwefelsauren Kalk berechnet.

Zur Bestimmung der freien Säure (SO_3) benutze ich Methyl-Orange (S. 95) als Indicator. Bei der Unempfindlichkeit desselben gegen Kohlensäure kann man an Stelle der leicht veränderlichen und im Gebrauch nicht sehr angenehmen Natronlösung eine Lösung von kohlensaurem Natron anwenden. Man bereitet sich eine Zehntel-Normal-Sodalösung (5,3 g im Liter), giebt 10 ccm derselben in eine weisse Porzellanschüssel, verdünnt mit ca. 200 ccm Wasser und setzt etwa 8 Tropfen Methyl-Orange (1 g in 1 l Wasser) hinzu. Alsdann lässt man von der obigen Sulfatlösung (50 g Sulfat in 1 l Wasser) bis zur eintretenden nelkenrothen Farbe hinzufliessen.

Angenommen, es hätten 10 ccm $^1/_{10}$ Normal-kohlensaures Natron 42 ccm der Sulfatlösung erfordert, so sind in letzteren 0,040 g SO_3 enthalten. Folglich sind in 100 g Sulfat 1,90 g freie Säure vorhanden.

Zur Bestimmung des Kochsalzes verwendet man 50 ccm oben genannter Sulfatlösung (entsprechend 2,5 gr Sulfat), versetzt dieselben mit so viel kohlensaurer Natronlösung, als der gefundenen freien Säure entspricht (in unserem Falle mit 11,9 ccm $^1/_{10}$ Normal-Sodalösung), prüft mit blauem Lackmuspapier und setzt event. noch so viel Sodalösung hinzu,

als zur Erzeugung einer neutralen, resp. ganz schwach alkalischen Reaktion erforderlich ist. Alsdann titrirt man nach Zusatz von chromsaurem Kali mit Silberlösung.

Das schwefelsaure Natron wird aus der Differenz berechnet. Zur Controle kann man auch in 10 ccm der Sulfatlösung (entsprechend 0,5 g Sulfat) nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure die Gesammtschwefelsäure (SO_3) bestimmen, hiervon die freie Säure und die dem vorhandenen Kalk und Eisenoxyd äquivalente Säure abziehen und den Rest auf schwefelsaures Natron berechnen.

Was schliesslich noch die tägliche Probenahme des Sulfats (zur Bestimmung der freien Säure und des Chlors) betrifft, so geschieht dieselbe in folgender Weise.

Das aus den Sulfatöfen kommende meist hellgelb gefärbte Sulfat wird in einer mit Steinplatten belegten Halle zur Abkühlung in langen Reihen ausgebreitet. Man nimmt nun hiervon je einmal des Abends und Morgens mittelst einer Schaufel Proben aus verschiedenen Stellen der verschiedenen Reihen jedes Ofens und schöpft dieselben in die zugehörige Probekiste. Von der genommenen Probe wird ein entsprechender Theil in einer kaffeemühlähnlichen Zerkleinerungsmaschine gemahlen und alsdann wie oben angegeben weiter behandelt. Nimmt man einen Betrieb mit vier Sulfatöfen an, so hat man Morgens und Abends je vier Kochsalz- und freie Säurebestimmungen des Sulfates auszuführen.

4. Die Prüfung der als Nebenproduct gewonnenen Salzsäure.

a) Stärke der Säure. Dieselbe wird mit dem Aräometer ermittelt. Nachfolgende Tabelle von J. Kolb[1]) giebt für die gefundenen Grade oder specifischen Gewichte den Procentgehalt der Säure an.

Grade Beaumé	Dichtigkeit	100 Theile enthalten bei 0° H Cl	100 Theile enthalten bei 15°			
			H Cl	Säure von 20° B.	Säure von 21° B.	Säure von 22° B.
0	1,000	0,0	0,1	0,3	0,3	0,3
1	1,007	1,4	1,5	4,7	4,4	4,2
2	1,014	2,7	2,9	9,0	8,6	8,1
3	1,022	4,2	4,5	14,1	13,3	12,6
4	1,029	5,5	5,8	18,1	17,1	16,2
5	1,036	6,9	7,3	22,8	21,5	20,4
6	1,044	8,4	8,9	27,8	26,2	24,4
7	1,052	9,9	10,4	32,6	30,7	29,1
8	1,060	11,4	12,0	37,6	35,4	33,6
9	1,067	12,7	13,4	41,9	39,5	37,5

[1]) Compt. rend. **74**, 337.

Grade Beaumé	Dichtigkeit	100 Theile enthalten bei 0° H Cl	100 Theile enthalten bei 15°			
			H Cl	Säure von 20° B.	Säure von 21° B.	Säure von 22° B.
10	1,075	14,2	15,0	46,9	44,2	42,0
11	1,083	15,7	16,5	51,6	48,7	46,2
12	1,091	17,2	18,1	56,7	53,4	50,7
13	1,100	18,9	19,9	62,3	58,7	55,7
14	1,108	20,4	21,5	67,3	63,4	60,2
15	1,116	21,9	23,1	72,3	68,1	64,7
16	1,125	23,6	24,8	77,6	73,2	69,4
17	1,134	25,2	26,6	83,3	78,5	74,5
18	1,143	27,0	28,4	88,9	83,0	79,5
19	1,152	28,7	30,2	94,5	89,0	84,6
19,5	1,157	29,7	31,2	97,7	92,0	87,4
20	1,161	30,4	32,0	100,0	94,4	89,6
20,5	1,166	31,4	33,0	103,3	97,3	92,4
21	1,171	32,3	33,9	106,1	100,0	94,9
21,5	1,175	33,0	34,7	108,6	102,4	97,2
22	1,180	34,1	35,7	111,7	105,3	100,0
22,5	1,185	35,1	36,8	115,2	108,6	103,0
23	1,190	36,1	37,9	118,6	111,8	106,1
23,5	1,195	37,1	39,0	122,0	115,0	109,2
24	1,199	38,0	39,8	124,6	117,4	111,4
24,5	1,205	39,1	41,2	130,0	121,5	115,4
25	1,210	40,2	42,4	132,7	125,0	119,0
25,5	1,212	41,7	42,9	134,3	126,6	120,1

Die aus den Thürmen, Trögen oder Bonbonnes abfliessende Salzsäure muss für den Verkauf im Sommer 19—20° B., im Winter 21—22° B. zeigen.

b) Prüfung der Salzsäure auf fremde Bestandtheile.

α) Schwefelsäure. Fällung mit Chlorbarium. Hierbei ist jedoch zu beobachten, dass schwefelsaurer Baryt in einem grossen Ueberschuss von Salzsäure oder von Salmiak löslich ist. Desshalb dampft man entweder vorher stark ein oder man stumpft die Salzsäure mit reiner Natronlauge oder kohlensaurem Natron (nicht mit Ammoniak) ab.

β) Chlor. Der Gehalt an Chlor rührt von einem Gehalte der Schwefelsäure an salpetriger Säure. Nachgewiesen wird das Chlor durch Bläuung einer jodkaliumhaltigen Stärkelösung. (Man prüfe vorher, ob Zusatz von reiner Salzsäure oder Schwefelsäure nicht ebenfalls eine Bläuung in Folge eines Gehaltes des Jodkaliums an jodsaurem Kali hervorruft.)

γ) Arsen. Dasselbe findet sich in der Salzsäure als Dreifach-Chlorarsen und wird durch die Marsh'sche oder Reinsch'sche Probe (siehe S. 153) nachgewiesen.

δ) Schweflige Säure. Zusatz von Schwefelwasserstoff giebt eine weisse Trübung (Ausscheidung von Schwefel). Die Reaction ist nur anwendbar bei Abwesenheit von Chlor und Eisenchlorid.

ε) Eisenchlorid. Schwarze Fällung mit Schwefelammonium.

ζ) Gleichzeitige Prüfung auf schweflige Säure und arsenige Säure. Wird zugesetzte Jodlösung entfärbt, so ist eine der beiden Säuren vorhanden.

Man setzt alsdann noch mehr Jodlösung bis zu einem Ueberschuss zu, giesst die Säure in ein Probirrohr, fügt einige Stückchen Zink zu und verschliesst das Rohr lose mit einem Kork, in welchem ein Stückchen Silbernitratpapier eingeklemmt ist; war Arsen vorhanden, so schwärzt sich das Papier in Folge der Bildung von Arsenwasserstoff. Trat keine Schwärzung ein, so prüft man die ursprüngliche Säure noch einmal auf schweflige Säure, indem man erst die Schwefelsäure mit Chlorbarium ausfällt und dann Jodlösung zu der filtrirten Flüssigkeit bis zur Färbung zusetzt. Bei Gegenwart von schwefliger Säure in der ursprünglichen Salzsäure entsteht hierbei eine neue Fällung von schwefelsaurem Baryt.

III. Die Darstellung der Soda.

Von

Dr. Böckmann.

A. Prüfung der Rohstoffe.

1. Die Kohle. Dieselbe wird auf ihren Aschengehalt (siehe „Brennmaterialien") untersucht. In den westdeutschen Sodafabriken verarbeitet man vielfach eine Magerkohle von nur circa 5% Aschengehalt. Keinesfalls aber soll die Asche mehr als 10% betragen, weil sonst durch Bildung unlöslicher Doppelsilicate der Alkalien mit Kalk und Thonerde Verluste an Alkalient entstehen.

Ueber 1,5% Schwefel (Schwefelbestimmung siehe bei „Brennmaterialien") darf eine gute Mischungskohle nicht enthalten. Auch ein zu hoher Stickstoffgehalt der Kohle ist schädlich wegen der Bildung von Cyannatrium, resp. Ferrocyannatrium.

2. Der Kalkstein. Schädliche Bestandtheile desselben für den Sodaschmelzprocess sind in erster Linie Magnesia, dann Thon, Sand und Eisen. Letztere drei Bestandtheile gehen in Wasser unlösliche Doppelsilicate mit der Soda ein und führen desshalb zu Sodaverlusten. (Die Analyse des Kalksteines siehe im Abschnitte „Kalkstein, Kalk und Cement".) Auch Kreide, sowie zuweilen der beim Kausticiren der Sodalaugen sich bildende Kalkschlamm ($CaCo_3$) werden an Stelle des Kalksteines angewendet.

3. Das Sulfat. Die analytische Prüfung desselben wurde bereits S. 155 angegeben. Nicht minder wichtig ist die Begutachtung des Sulfats nach äusserem Aussehen und Verhalten. Lunge[1]) stellt hierfür folgende Regeln auf. Das Sulfat muss so porös und feinpulverig oder doch „schwammig" als möglich sein, oder die vorhandenen Knollen müssen sich doch ganz leicht mit der Schaufel zerschlagen lassen und dann in feines Pulver zerfallen. Harte Knollen enthalten fast immer einen Kern von rohem Kochsalz, den man übrigens auch an der Farbe und Textur erkennt; beim Zerschlagen sticht seine grobkrystallinische Textur und graue Farbe sehr gegen das feinkörnige geblich oder rein weisse Sulfat ab. Da kochsalzhaltiges Sulfat leichter schmilzt als reines, so sind auch ganz geschmolzene, im

[1]) Sodaindustrie II, 319.

Innern weisse Stücke (Sauen) verdächtig. Hartes, klumpiges oder gar geschmolzenes Sulfat giebt keine gute Soda, selbst wenn es 97% stark ist. Selbst hinreichend reines Sulfat wird verschlechtert, wenn es so stark geröstet ist, dass das stets in ihm enthaltene Eisensulfat in rothes Eisenoxyd übergegangen ist. Solches „fuchsiges" Sulfat macht nie gute Soda. Es soll also ein gutes Sulfat immer etwas sauer reagiren, aber nicht über $1\frac{1}{2}$ bis höchstens 2% Säure (als SO_3 berechnet) halten; dann wird es auch in der Regel nicht mehr als $\frac{1}{2}$ bis höchstens 1% Chlornatrium enthalten. Ganz frisches Sulfat, sowie es aus dem Calcinirofen kommt, giebt nicht so gute Soda wie solches, welches einige Zeit lang gelegen hat. Schon äusserlich bemerkt man einen Unterschied; während das frische Sulfat doch immer mehr oder weniger Knollen und sonstige Unregelmässigkeiten zeigt, sieht dasjenige, welches in einem grossen Haufen einige Zeit gelegen hat, ganz feinkörnig und gleichmässig aus. Wahrscheinlich geht bei dem in Haufen zusammenliegenden Sulfat noch eine nachträgliche Aufschliessung des unzersetzten Kochsalzes mit der überschüssigen Schwefelsäure vor sich.

B. Der Sodaschmelzprocess.

Derselbe unterliegt einer zeitweisen Controle durch Prüfung des Gehaltes der Ofengase an Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sauerstoff und Stickstoff. (Näheres hierüber auf S. 59 bis 70).

C. Die Rohsoda.

Dieselbe wird täglich auf ihren Gehalt an Schwefelnatrium und meist auch an schwefelsaurem Natron, weniger häufig auf ihren Gehalt an kohlensaurem Natron untersucht. Noch wichtiger als die chemische Analyse ist die Prüfung der Rohsodablöcke mit dem blossen Auge.

Eine richtig geführte Schmelze giebt nach Lunge[1]) ein Brod, welches sich leicht von dem Wagen ablöst, und an den der Luft noch glühend ausgesetzten Stellen, also an der aus dem Wagen hervorragenden Oberfläche, eine leberbraune oder gelbbraune, an den übrigen Oberflächen eine schwarzbraune Farbe zeigt. Beim Zerbrechen zeigt ein gutes Brod eine hell schiefergraue Farbe mit ganz poröser, fast bimsteinähnlicher Structur; es soll so homogen als möglich sein und nur wenige Kohlentheilchen hier und dort zerstreut zeigen, aber keinesfalls schwarze Streifen (von Kohlen) oder weisse Streifen (von Kreide) aufweisen; diese zeugen von schlechtem Durchmischen der Schmelze. Viele zerstreute Kohlenstückchen zeigen einen

[1]) Handb. d. Sodaindustrie II, 387.

Ueberschuss davon an, Kalksteine ebenso ihrerseits. Es ist schon nicht mehr so gut, wenn die Farbe auch noch so schwach in Rosa oder Violett hinüberspielt. Das Innere eines Brodes soll überhaupt auch der Farbe nach gleichartig, und nur ganz dicht am Rande etwas dunkler sein.

Schwarze Bälle sind nicht lange genug in Feuer gewesen oder nicht ordentlich durchgearbeitet. Rothe (verbrannte) Bälle enthalten viel Schwefelnatrium, von dem die rothe Farbe herrührt. Es gehen hierbei folgende zwei Reactionen vor sich. Die gebildete Soda liefert bei längerer Einwirkung überschüssiger Kohle Aetznatron und Kohlenoxyd.

$$Na_2CO_3 + C = Na_2O + 2\,CO.$$

Das Aetznatron setzt sich seinerseits mit Schwefelcalcium um zu Schwefelnatrium und Aetzkalk. Letzterer bildet beim Auslaugen eine aequivalente Menge kaustisches Natron.

Die chemische Analyse der Rohsoda, welche wie schon erwähnt im Vergleiche zur Prüfung durch das Auge an Wichtigkeit entschieden zurücktritt, beschränkt sich in der Regel auf die annähernde Gehaltsermittelung von schwefelsaurem Natron und Schwefelnatrium. Bei der absoluten Unmöglichkeit, eine wirkliche Durchschnittsprobe der Rohsodablöcke der täglichen Untersuchung zu unterwerfen, kann man sich auch sehr wohl mit annähernd genauen Bestimmungen begnügen.

Demgemäss prüft man folgendermaassen auf schwefelsaures Natron[1]). Man bringt auf einem Reagensglase eine Marke für 20 und 30 ccm an, füllt bis zur ersten Marke mit der Rohsodalösung, übersättigt sie mit reiner Salzsäure, setzt etwas Chlorbariumlösung zu und füllt mit Wasser bis zur zweiten Marke auf. Wenn die rohe Soda ganz gut war, so entsteht keine Trübung. Auch eine ganz unbedeutende Trübung hat nichts zu sagen. Ist aber der Niederschlag erheblicher, so vergleicht man ihn mit dem in drei verschlossenen Proberöhren enthaltenen, welche z. B. 1, 2 und 4 mg schwefelsaures Natron mit Salzsäure und Chlorbarium versetzt in 30 ccm Flüssigkeit enthalten. Ist die Trübung stärker als in der Röhre mit 0,004 g, so verdünnt man die betreffende Flüssigkeit, bis die Trübungen beider Röhren annähernd gleich sind und berechnet hieraus unter Berücksichtigung des zugesetzten Volumens Verdünnungswasser den annähernden Gehalt der Rohsoda an schwefelsaurem Natron. Derselbe schwankt etwa zwischen 0,5 und 2 %.

Den Gehalt der Rohsoda an Schwefelnatrium (welcher nicht über 0,5 % betragen darf) kann man annähernd genau durch Titration mit Jodlösung ermitteln. Man wägt auf einer Handwage 10 g einer möglichst gut genommenen Durchschnittsprobe ab und digerirt dieselben unter häufigem Umschütteln $^1/_4$ Stunde lang in einer Flasche mit lauwarmem Wasser. Die

[1]) Sodaindustrie II, 393.

Flasche fasst bis zu einer Marke 205 ccm, wobei 5 ccm auf den von der Soda eingenommenen Raum gerechnet werden. Nach dem Auffüllen bis zur Marke lässt man abhitzen, pipettirt 20 ccm (entsprechend 1 g Soda) in ein geräumiges Becherglas, verdünnt mit etwa 1 l Wasser und versetzt mit Essigsäure und frisch bereiteter, verdünnter Stärkelösung. Alsdann lässt man unter beständigem Umrühren der Flüssigkeit von einer Jodlösung, welche 1 g Jod in 1 l enthält, so lange hinzufliessen, bis die blaue Färbung dauernd eintritt. Von der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter hat man dasjenige Volumen Jodlösung abzuziehen, welches nöthig ist, um in einem Liter mit Stärkelösung versetzten Wassers die gleich intensive blaue Färbung wie bei dem eigentlichen Versuche hervorzurufen.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass bei dieser Methode der Schwefelnatrium-Bestimmung auch die in frischer Rohsoda event. nur in sehr geringen Mengen sich findenden niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels mitoxydirt und als Schwefelnatrium in Rechnung gebracht werden. Indessen kann diese Fehlerquelle bei den täglichen Control-Analysen um so eher vernachlässigt werden, als es bei der Unmöglichkeit, eine wirkliche oder nur annähernde Durchschnittsprobe der pro Tag gezogenen Soda zu erhalten, auf absolut genaue Resultate nicht ankommen kann und als ohnehin die genannten Schwefelverbindungen höchst wahrscheinlich sich erst durch die Wirkung des Sauerstoffs der Luft auf Schwefelnatrium der Rohsoda bilden. Will man jedoch einen Anhaltspunkt über die Menge des vorhandenen unterschwefligsauren und schwefligsauren Natrons gewinnen, so titrirt man eine Portion der Rohsodalösung in beschriebener Weise mit Jodlösung, eine zweite Portion fällt man mit ammoniakalischer Zinklösung oder schwefelsaurem Manganoxydul und titrirt die vom Schwefel-Zink, resp. Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit mit Jodlösung. Aus der Differenz der in beiden Versuchen verbrauchten ccm Jodlösung ergiebt sich die Menge des vorhandenen Schwefelnatriums.

Völlig genau und dabei schnell bestimmt man den Schwefelnatriumgehalt der Rohsoda mittelst ammoniakalischer Silbernitratlösung nach der Methode von Lestelle. 27,69 g Feinsilber werden in reiner Salpetersäure gelöst, 250 ccm Ammoniakflüssigkeit hinzugesetzt und auf 1 l verdünnt. 1 ccm dieser Flüssigkeit entspricht 10 mg Schwefelnatrium. Man löst eine nicht zu kleine Menge Rohsoda in blutwarmem Wasser, versetzt mit Ammoniak, erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden und setzt die ammoniakalische Silberlösung tropfenweise hinzu. Wenn man sich dem Ende der Reaction nähert, filtrirt man vom Schwefelsilber ab und versetzt das Filtrat von neuem mit der Silberlösung, was so lange wiederholt wird, bis nur noch eine ganz geringe Trübung eintritt. Die Gegenwart von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Natron schadet hierbei nicht, da die Silberlösung von dem Schwefelnatrium zersetzt wird, ehe die genannten Salze auf sie

einwirken können. Enthält die Rohsoda sehr wenig Schwefelnatrium, so verdünnt man die ammoniakalische Silberlösung mit dem gleichen oder doppelten Volumen Wasser.

Selten nur bestimmt man den alkalischen Grad (d. h. die Gesammt-Alkalinität einschliesslich Aetznatron, Schwefelnatrium und der etwaigen geringen Mengen unterschwefligsauren Natrons), resp. den Gehalt an kohlensaurem Natron und Aetznatron. Die gleichzeitige Bestimmung letzterer beiden Bestandtheile siehe im folgenden Abschnitte (Rohsodalauge).

Die Rohsoda verändert sich chemisch bei längerem Verweilen an feuchter Luft durch die Wirkung des Sauerstoffs und der Kohlensäure. Ein Theil des Schwefelcalciums wird zu schwefelsaurem Kalk oxydirt. Letzterer setzt sich beim Auslaugen der Rohsoda mit kohlensaurem Natron um zu schwefelsaurem Natron und kohlensaurem Kalk.

Die Kohlensäure der Luft setzt sich mit Schwefelcalcium nach folgender Gleichung um:

$$CaS + CO_2 + H_2O = H_2S + CaCO_3.$$

Der frei werdende Schwefelwasserstoff bildet mit Schwefelcalcium die lösliche Verbindung CaH_2S_2, welche sich mit kohlensaurem Natron zu kohlensaurem Kalk und Schwefelnatrium umsetzt.

$$CaH_2S_2 + CO_3Na_2 = Na_2S + CaCO_3.$$

Es werden also die beiden schädlichen Verunreinigungen — Schwefelnatrium und schwefelsaures Natron — durch längeres Lagern der Rohsoda an der Luft vermehrt. Ein kurzes Lagern dagegen nützt der Rohsoda eher, als es ihr schadet. Es wird nämlich zunächst der in ihr vorhandene Aetzkalk gelöscht und in kohlensauren Kalk theilweise verwandelt, wodurch beim darauf folgenden Auslaugen die chemische Reaction zwischen Kalk und kohlensaurem Natron und hierdurch Sodaverlust und Bildung von Aetznatron in der Rohsodalauge eingeschränkt wird. Zugleich auch erleichtert der sich löschende und hierbei sein Volumen ausdehnende Kalk die spätere Zerkleinerung der Rohsodablöcke, indem er ihren Zusammenhang lockert.

D. Die Rohsodalauge.

Das Auslaugen der Rohsoda muss möglichst rasch, mit möglichst wenig Wasser und bei möglichst niedriger Temperatur geschehen. Hieraus lässt sich schon die Schwierigkeit der richtigen Leitung des Auslaugeprocesses erkennen. Mit der Dauer der Digestion und Erhöhung der Temperatur des Wassers nimmt die Menge des Natrons und namentlich des Schwefelnatriums in der Rohsodalauge zu. Auch die Quantität des Wassers beeinflusst — wenn auch nur unbedeutend — den Gehalt an Schwefelnatrium und Aetznatron. Je concentrirter die Lauge, desto geringer der Gehalt an beiden Bestandtheilen.

Die Rohsodalauge soll von möglichst hellgelber Farbe und nicht stärker als 30—32° B. sein (warm gemessen).

Die Rohsodalauge wird namentlich auf Schwefelnatrium, schwefelsaures Natron, Chlornatrium, kohlensaures Natron, aber auch auf Aetznatron, Ferrocyannatrium und Gesammt-Schwefel untersucht.

Die Prüfung auf die erstgenannten vier Bestandtheile wird in folgender Weise vorgenommen. 10 ccm der direct von der Laugerei kommenden, noch warmen Rohsodalauge werden auf 200 ccm verdünnt und hiervon je 20 resp. 40 ccm (entsprechend 1 resp. 2 ccm der ursprünglichen Rohlauge) für die einzelnen Versuche verwendet.

a) Schwefelnatrium. Die abgemessenen 20 ccm der verdünnten Lauge werden mit viel destillirtem Wasser (etwa 1 l) versetzt; alsdann fügt man Essigsäure und frisch bereitete, verdünnte Stärkelösung hinzu und titrirt mit $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung bis zur bleibenden Blaufärbung.

b) Schwefelsaures Natron. 40 ccm der verdünnten Lauge (entsprechend 2 ccm der ursprünglichen Rohlauge) werden mit Salzsäure schwach angesäuert, zum beginnenden Kochen erhitzt und mit im Reagensglase erwärmter Chlorbariumlösung in geringem Ueberschuss gefällt.

c) Chlornatrium. 20 ccm der verdünnten Lauge werden mit so viel Schwefelsäure versetzt, als im Versuch d gebraucht wurden und so lange gekocht, bis der Schwefelwasserstoff völlig verjagt ist. Alsdann filtrirt man vom ausgeschiedenen Schwefel ab, versetzt das Filtrat mit wenigen Tropfen gelben chromsauren Kalis und titrirt mit Silberlösung.

d) Kohlensaures Natron. 20 ccm der verdünnten Lauge werden mit Methyl-Orange (siehe S. 95) versetzt und mit titrirter Schwefelsäure (S. 98) bei gewöhnlicher Temperatur bis zum Eintritt der nelkenrothen Färbung versetzt. Wendet man Lackmustinctur an, so versetzt man mit überschüssiger Schwefelsäure, verjagt Kohlensäure und Schwefelwasserstoff durch Kochen, setzt hierauf erst Lackmustinctur hinzu und titrirt mit Normalnatron zurück. (Die Farbe von Lackmus wird durch Schwefelwasserstoff bekanntlich verändert, desshalb erst der Zusatz der Tinctur nach völliger Verjagung desselben.)

Die verbrauchten Cubikcentimeter Schwefelsäure entsprechen dem vorhandenen kohlensauren Natron, Aetznatron und Schwefelnatrium, berechnet als kohlensaures Natron, von welchem man die in Versuch *a* gefundene, auf kohlensaures Natron berechnete Menge Schwefelnatrium abzieht.

e) Aetznatron. Will man dasselbe besonders bestimmen, so versetzt man 40 ccm der verdünnten Rohlauge (entsprechend 2 ccm ursprünglicher Lauge) mit Wasser und einigen Tropfen einer alkoholischen Lösung von Phenacetolin (S. 96), so dass die Flüssigkeit hierdurch gerade schwach gelb gefärbt wird. Man lässt alsdann Schwefelsäure bis zum Eintritt einer bleibenden schwach rosenrothen Färbung hinzufliessen. Die verbrauchten

ccm Schwefelsäure entsprechen dem vorhandenen Aetznatron. In derselben Flüssigkeit kann man auch das kohlensaure Natron bestimmen. Man fügt in diesem Falle nach dem Eintritt der rosenrothen Färbung und nach der Notirung der hierfür verbrauchten Cubikcentimeter von Neuem Schwefelsäure hinzu, bis die zuerst stark roth, dann gelb-roth werdende Flüssigkeit plötzlich in ein deutliches Gold-Gelb übergeht. Es bezeichnet dies den Punkt, wo alles kohlensaure Natron gesättigt ist.

Selbstverständlich kann man auch das Aetznatron mittelst der Chlorbarium-Methode bestimmen. Man pipettirt 40 ccm der verdünnten Lauge in ein 200 ccm-Kölbchen, versetzt mit heissem Wasser, dann mit concentrirter Chlorbariumlösung im Ueberschuss und verdünnt bis zur Marke. Von der rasch sich absetzenden Flüssigkeit wird ein Theil durch ein trockenes Filter in ein 100 ccm-Kölbchen filtrirt und dieses Filtrat mit Normal-Salz- oder Salpetersäure titrirt.

Die hier beschriebenen Methoden der gleichzeitigen Bestimmung von kohlensaurem und Aetznatron können bei der chemischen Controle der Sodafabrikation überall angewendet werden, wo beide Bestandtheile gleichzeitig vorkommen, also ausserdem namentlich bei Prüfung der calcinirten und kaustischen Soda und des kaustischen Sodasalzes. (Näheres über diese Producte siehe in der Einleitung des nächsten Abschnittes.)

f) Ferrocyannatrium.

1. Die Chamäleon-Methode. Etwa 100 ccm der ursprünglichen, nicht verdünnten Rohlauge werden mit Salzsäure angesäuert und mit einem Ueberschuss von Eisenchlorid versetzt. Die Flüssigkeit scheidet bei gehörigem Umrühren das gebildete Berliner Blau in Flocken aus. Der filtrirte Niederschlag wird bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen und alsdann auf dem Filter mit Natronlauge zu Eisenoxyd und Ferrocyannatrium zersetzt. Man wäscht ersteres bis zum völligen Verschwinden der alkalischen Reaction aus, säuert die vereinigten Filtrate an und titrirt mit Zehntel-Normal-Chamäleon, bis die Flüssigkeit einen deutlich gelbrothen Stich zeigt.

Diese von de Haën herrührende Methode ist, wenn man die beiden Niederschläge sorgfältig auswäscht, gut ansäuert und das Chamäleon langsam zusetzt, völlig zuverlässig und desshalb entschieden der rascher auszuführenden Hurter'schen Methode vorzuziehen. Nach Lunge[1]) wird bei raschem Zusatz des Chamäleons die Lösung leicht grün und die Resultate fallen dann nicht genau aus.

2. Die Kupfervitriol-Methode[2]). 100 ccm unverdünnter Rohsodalauge werden mit einer Lösung von Chlorkalk oxydirt, so dass alles

[1]) Chem. Ind. **4**, 370.

[2]) Chem. News **39**, 25; Lunge's Sodaindustrie II, 430.

Sulfid etc. in Sulfat und das Ferrocyanür in Ferridcyanür übergeht. Hierauf säuert man an und entfernt das überschüssige Chlor durch gelindes Erwärmen oder durch Zusatz von etwas unterschwefligsaurem Natron. Alsdann setzt man aus einer Bürette Zwanzigstel-Normal-Kupferlösung (enthaltend 3,17 g Cu im Liter) zu und probirt von Zeit zu Zeit, ob die Flüssigkeit mit einer Eisenvitriollösung (1 : 100) (beim tropfenweisen Vermischen beider auf einer Porzellanplatte) noch eine blaue Fällung giebt. Sobald alles Ferridcyanür durch das Kupfersalz als gelber Niederschlag gefällt ist, giebt beim Zusatze von mehr Kupfersalz die Flüssigkeit mit Eisenvitriol nicht mehr eine blaue, sondern eine rothe Farbe, indem das Ferridcyankupfer zu Ferrocyankupfer wird, nach folgender Gleichung:

$$Cu_3 Fe_2 Cy_{12} + 2\,HCl + 2\,Fe\,Cl_2 = Cu_3 H_2 Fe_2 Cy_{12} + Fe_2 Cl_6.$$

Ein Cubikcentimeter der Kupferlösung entspricht 0,01013 g $Na_4 Fe\,Cy_6$ Die Lösung darf, wenn die genannten Reactionen glatt verlaufen sollen, nicht einen gewissen Concentrationsgrad überschreiten.

Um die lästige Zerstörung des überschüssigen Chlors zu vermeiden, setzen Lunge und Schäppi nur die gerade zur Oxydation erforderliche Menge Chlorkalk hinzu. Sie verfahren wie folgt[1]): In die angesäuerte Rohsodalauge lässt man aus einer Bürette verdünnte Chlorkalklösung (5—10 g im Liter) einfliessen, bis ein Tropfen der Lösung einen Tropfen Eisenchlorid nicht mehr bläut, also alles Cyan als Ferridcyanalkali vorhanden ist. Sollte man fürchten, durch das Tröpfeln zu viel Flüssigkeit verbraucht zu haben, so betrachtet man den ersten Versuch nur als eine Annäherung und macht einen zweiten, welcher in einer Minute und mit Verlust von wenigen Tropfen anzustellen ist. Man lässt nun eine Lösung von 12,47 g Kupfervitriol per Liter aus einer Bürette einfliessen, bis ein Tropfen des Gemisches weder blau, noch grau, sondern roth wird. Man muss dabei die erste merkliche Röthung als Endreation betrachten; bei weiterem Zusatz von Kupfersulfat wird die Röthung noch deutlicher, geht aber nach sehr kurzer Zeit in Grau zurück. — Wenn man zweifelt, dass in der Lauge genügend Eisen zur Bildung von Ferrocyanalkali vorhanden sei (was kaum eintreten wird), so kann man vor dem Zusatz der Chlorkalklösung einige Tropfen Eisenvitriollösung zusetzen.

Zur genauen Ermittlung des Wirkungswerthes der Kupferlösung bestimmt man in 100 ccm derselben den Gehalt derselben an CuO. Angenommen, man habe in zwei Versuchen 0,3916 und 0,3918 g CuO gefunden, so entspricht jeder ccm der Lösung 0,0127 g Ferrocyannatrium.

Wie Schäppi neuerdings Lunge mittheilte, hat sich indessen diese Modification der Hurter'schen Methode bei seinen zahlreichen Ferrocyanbestimmungen im praktischen Fabrikbetrieb nicht bewährt. Die

[1]) Chem. Ind. **4**, 370.

Oxydation der Schwefelverbindungen durch Zusatz von verdünnter Chlorkalklösung aus der Bürette dauert oft zu lange, verursacht viel Verlust durch Tüpfeln und es kann auch Grünwerden durch Zersetzung von Ferrocyanwasserstoffsäure eintreten. Schäppi wendet daher wieder die ursprüngliche Hurter'sche Methode an. Da mit letzterer in circa $^1/_2$ Stunde, mit der Chamäleonmethode in 3—4 Stunden ein Versuch beendigt ist, so hat die Hurter'sche Methode da, wo eine grosse Reihe aufeinander folgender Bestimmungen auszuführen ist, ihre Berechtigung. In allen anderen Fällen jedoch ist die Chamäleon-Methode entschieden vorzuziehen — wenigstens so lange, bis es noch nicht gelungen ist, die Hurter'sche Methode von den ihre Genauigkeit beeinflussenden Nebenreactionen und sonstigen Uebelständen zu befreien.

g) Bestimmung des Gesammmt-Schwefels. 10 ccm Rohlauge werden mit 5 ccm gutem Bromwasser kalt versetzt. Hierauf säuert man an und fällt mit Chlorbarium aus. — Oder man versetzt 10 ccm Rohlauge mit concentrirter Chlorkalklösung, bis ein dicker weisser Brei entsteht, säuert mit Salzsäure an und fällt mit Chlorbarium.

IV. Die Soda.

Von

Dr. Böckmann.

A. Allgemeines.

Die von den Klärkästen kommende Rohsodalauge wird in Pfannen eingedampft. Gewöhnlich wendet man Pfannen mit Unterfeuer an, welche zwar sich rascher abnützen und mehr Wärme verbrauchen, aber ein reineres Rohsalz liefern als die Oberfeuer-Pfannen.

Das beim Eindampfen der Rohsodalauge sich ausscheidende Rohsalz wird ausgesoggt und frische Lauge so lange zugegeben, als das fallende Rohsalz noch rein genug ist. Die verbleibende stark kaustische und viel Schwefelnatrium enthaltende Flüssigkeit wird rothe Lauge genannt. Durch Eindampfen derselben gewinnt man das kaustische Sodasalz (Kasseler Soda). Oder man verwendet die rothe Lauge zur Darstellung von kaustischer Soda (siehe diesen Abschnitt).

Hat man für rothe Laugen keine Verwendung oder will man überhaupt ein möglichst reines Product erzielen, so carbonisirt man die Rohsodalauge vor dem Eindampfen. Zu diesem Zwecke lässt man die von den Klärkästen kommende Lauge in dem Carbonisirungsthurm in möglichst feiner Vertheilung (z. B. an Ketten oder Drahtseilen) herabfliessen, während gleichzeitig von unten nach oben die vom Sodaschmelzofen und den Pfannen kommenden Feuergase strömen. Die Kohlensäure und der Sauerstoff der letzteren verwandeln das Aetznatron und Schwefelnatrium der Rohlauge in kohlensaures und schwefelsaures Natron. In England verbindet man in wenig zweckmässiger Weise zuweilen das Carbonisiren mit dem Calciniren, indem man der Rohlauge beim Eindampfen Sägespäne zusetzt, welche beim Calciniren Kohlensäure liefern.

Das beim Eindampfen der Rohlaugen ausgesoggte Rohsalz liefert durch Calciniren die gewöhnliche calcinirte Soda (Secundasoda). Das zuerst ausgesoggte Rohsalz liefert selbstverständlich eine reinere Soda, als das bei den nachfolgenden Ausscheidungen erhaltene. Die calcinirte Soda genügt für die allermeisten technischen Zwecke. Um die Reinheit (nicht aber den Gehalt) der Soda zu erhöhen, löst man die calcinirte Soda abermals auf, verdampft die geklärte Lösung und calcinirt abermals. Man erhält alsdann die raffinirte Soda (Primasoda).

Die Krystallsoda erhält man durch Auflösen von calcinirter (Secunda-) Soda und Krystallisiren-Lassen in eisernen Gefässen. Vorzüge der Krystallsoda vor der calcinirten sind: ihre leichte Löslichkeit in Wasser und das Freisein von Eisenoxyd, Aetznatron und in Wasser unlöslichen Substanzen. Sie wird desshalb trotz ihres hohen Wassergehaltes (bis zu 65 %) in grössten Mengen (namentlich zur Wäsche) verbraucht.

Das Bicarbonat (doppelt-kohlensaures Natron) wird durch Behandlung von Krystallsoda mit Kohlensäure gewonnen.

B. Der Titer der Soda.

Die geeignetsten Indicatoren für den vorliegenden Fall sind Methylorange (S. 95) oder Lackmuspapier (S. 94). Die Bereitung der titrirten Schwefelsäure (S. 98) muss mit grösster Sorgfalt vorgenommen werden, da die Gehaltsermittlungen der Soda sowohl wegen ihrer Häufigkeit als auch wegen ihrer Wichtigkeit mit den ersten Rang in der analytischen Controle der Sodaindustrie einnehmen. Die Titerstellung der Schwefelsäure ebenso wie die täglichen Sodatitrationen sind in jeder einigermaassen grossen Fabrik Sache eines angelernten Gehülfen. Um so mehr aber erhellt hieraus die Nothwendigkeit, denselben von Zeit zu Zeit zu controliren, indem man sich sowohl von der richtigen Titerstellung der Schwefelsäure als auch von der richtigen Titration irgend welcher gerade vorliegenden Sodaproben selbst überzeugt. Eine ungenau gestellte Säure ist selbstverständlich ein nie versiegender Quell von Unzuträglichkeiten, welche der Fabrik durch Reclamationen von Seiten der Sodakäufer erwachsen.

Man stellt die Schwefelsäure, wie schon S. 98 erwähnt, am besten so, dass 5 g reines kohlensaures Natron genau 50 ccm derselben verbrauchen und also die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter mit 2 multiplicirt den Titer[1]) direct angiebt.

Man wägt 5 g der zu prüfenden Soda in einem Uhrglase ab. Das hierfür benutzte Uhrglas liegt ein für alle Mal auf der linken Schale einer Wage[2]), wie sie Fig. 4 auf S. 14 zeigt. Das Uhrglas ist durch ein etwas leichteres zweites Uhrglas, auf welches man noch Broncestaub oder dgl. bis zur Herstellung des Gleichgewichtes legt, tarirt. Man hat

---

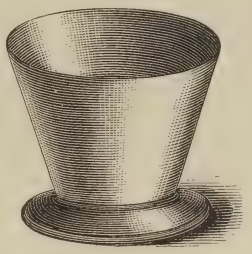
[1]) Der „Titer" der Soda ist gleich dem kohlensauren Natron, kohlensauren Kalke, kohlensauren Magnesia und Eisenoxyd, ausgedrückt als kohlensaures Natron. Da von diesen Bestandtheilen indessen nur der kohlensaure Kalk den Titer merklich beeinflusst, so genügt es, die gefundene Menge kohlensauren Kalk mit $^{106}/_{100}$ zu multipliciren und die erhaltene Zahl von dem Sodatiter abzuziehen, um die Menge wirklich vorhandenen kohlensauren Natrons zu finden.

[2]) Noch besser ist eine feine chem. Wage mit Glasverschluss.

also beim Abwägen weiter Nichts zu thun, als ein 5 Gramm-Stück aufzulegen.

Die abgewogene Soda wird in eine Porzellanschüssel von nebenstehender Form, welche überall zu haben ist, geschüttet; das Uhrglas mit dem Pinsel reingewischt, etwa 200 ccm destillirtes Wasser in die Tasse gegossen und dasselbe mit Methylorangelösung (1: 1000) eben schwach gelb gefärbt.

Fig. 28.



Nunmehr setzt man, ohne die völlige Auflösung abzuwarten, etwa $^9/_{10}$ der voraussichtlich erforderlichen ccm Säure auf einmal hinzu. Hat man es beispielsweise mit einer 98er Soda zu thun, so lässt man ca. 45 ccm Säure auf einmal hinzufliessen. Alsdann beschleunigt man die völlige Lösung des ungelösten Restes durch Zerdrücken der einzelnen härteren Theilchen und titrirt bis zum Eintritt einer schwachen, nelkenrothen Färbung. Ist man im Ungewissen, ob noch ein oder zwei Tropfen Säure zuzusetzen sind, so kann man mittelst des nach S. 94 bereiteten Lackmuspapieres die Reaction prüfen.

Oder man benutzt statt des Methyloranges Lackmuspapier als Indicator. Man verfährt zuerst wie oben angegeben, setzt eine ziemliche Menge Lackmustinctur zu der Flüssigkeit und lässt, ohne die völlige Lösung abzuwarten, so lange Säure hinzufliessen, bis man an der roth werdenden Färbung der Tinctur merkt, dass man dem Ende der Titration sich nähert. Nun prüft man mit Lackmuspapier, indem man tropfenweise mit dem Säurezusatz fortfährt, bis das Papier eine schwach saure Reaction anzeigt. Die gleichzeitige Anwendung der Lackmustinctur hat also lediglich den Zweck, ein wiederholtes vorzeitiges Prüfen mit Lackmuspapier zu umgehen.

In Frankreich prüft man die Soda vielfach nicht auf Procentgehalt, sondern auf Grade Descroizilles. Es entsprechen hierbei 10 g reiner Soda 92,45 ccm Schwefelsäure (10 g kohlensaures Natron ist bekanntlich aequivalent 9,245 g H_2SO_4, woher obige Zahl sich ableitet). Man wendet ebenfalls 5 g Soda an und multiplicirt die verbrauchten Cubikcentimeter Schwefelsäure mit 2, um die entsprechenden Grade zu finden.

Zur Herstellung der titrirten Schwefelsäure für Grade Descroizilles mengt man 50 l Wasser mit ca. 3150 ccm conc. Schwefelsäure und prüft wie S. 99 angegeben.

C. Sonstige Untersuchung der calcinirten Soda.

Ausser dem Titer ermittelt man bei einer vollständigen Sodaanalyse das in Wasser und das in verdünnter Säure Unlösliche, Eisenoxyd und Thonerde, kohlensauren Kalk, Chlornatrium, schwefelsaures Natron und den Verlust beim Glühen.

Da Soda, welche nicht in luftdicht schliessenden Gefässen aufbewahrt wurde, bald mehrere Procente Feuchtigkeit aufnimmt, so muss bei jeder übrigens noch so einfachen Sodauntersuchung der Glühverlust und der Titer der Soda nach dem Glühen ermittelt werden.

Nicht selten macht man auch noch eine specifische Gewichtsbestimmung der Soda.

1. In Wasser Unlösliches. 50 g Soda werden auf einer 0,1 g noch gut angebenden Wage in einem genau tarirten mehr hohen als breiten Becherglase von etwa 2 l Inhalt abgewogen. Alsdann setzt man ca. 1 l heisses Wasser hinzu, wobei man das Glas beständig in kreisender Bewegung erhält, damit die Soda nicht zusammenbacke und sich hierdurch langsamer löse. Man lässt 2—3 Stunden stehen, innerhalb welcher Zeit sich das aus kohlensaurem Kalk, Eisenoxyd und Thonerde, Sand und Kohle bestehende in Wasser Unlösliche abgeschieden hat. Man entfernt die darüber stehende klare Flüssigkeit durch Abhebern oder vorsichtiges Abgiessen.

Inzwischen hat man sich zwei genau gleich schwere Filter (S. 23) geschnitten und filtrirt den im Becherglase verbliebenen Bodensatz auf das Filter, welches auf der linken Wagschale lag. Bei Anwendung der auf S. 20 erwähnten Hülfsmittel geht das Filtriren und völlige Auswaschen des Unlöslichen mit heissem Wasser sehr rasch. Die Filter werden, wenn das Waschwasser beinahe keine alkalische Reaction mehr zeigt, getrocknet. Die gefundene Gewichtsmenge mal 2 giebt den Procentgehalt an in Wasser Unlöslichem. Derselbe muss gleich sein der Summe der sub 2, 3 und 4 gefundenen Mengen.

2. In verdünnter Säure Unlösliches. Dasselbe besteht fast stets aus Sand und etwas Kohle.

20 g Soda werden in einem kleinen Becherglase (auf einer feinen chemischen Wage) abgewogen, in ein grösseres Becherglas gebracht und hier mit Wasser übergossen. Man fügt nunmehr so lange vorsichtig nach und nach concentrirte Salz- oder Salpetersäure hinzu, bis alles Lösliche gelöst ist. Alsdann filtrirt man das Ungelöste auf ein Filter ab, welches, (wie in No. 1 soeben beschrieben) durch ein zweites gleich schweres Filter tarirt wurde. Die getrockneten Filter werden gewogen und die erhaltene Menge mit 5 multiplicirt, um den Procentgehalt an in Säure Unlöslichem zu erfahren.

3. Eisenoxyd und Thonerde. Man benutzt hierzu, sowie zu

No. 4 das von No. 2 resultirende saure Filtrat. Der gewogene Niederschlag der beiden Basen wird in Salzsäure wieder gelöst, die Lösung mit Wasser im Becherglase stark verdünnt und nach Zusatz von schwefelsaurem Manganoxydul (S. 104 oben) direct mit Chamäleon (ca. 1:1000) titrirt.

4. Kohlensaurer Kalk. Das kochende Filtrat vom Eisenoxyd- und Thonerdeniederschlag wird mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, die Flüssigkeit noch einige Minuten im Kochen erhalten und nach 3—4 Stunden abfiltrirt[1]).

5. Chlornatrium. 2 g (bei Ammoniaksoda), resp. 5 g (bei Leblanc-Soda) werden mit Wasser übergossen und durch Zusatz von Salpetersäure gelöst. Die vom in Säure Unlöslichen abfiltrirte Flüssigkeit wird mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt und der Niederschlag unter Zuhülfenahme des sub 1 und 2 beschriebenen Zwei-Filter-Systemes getrocknet. Oder man neutralisirt genau und titrirt mit Silberlösung.

6. Schwefelsaures Natron. 5 g Soda werden in Salzsäure gelöst und das Filtrat mit Chlorbarium gefällt.

7. Glühverlust. Etwa 10 g Soda (nicht viel weniger) werden im Platintiegel $^1/_4$ Stunde bei voller Flamme erhitzt. Nach dem abermaligen Wägen des Tiegels nach dem Glühen zerreibt man rasch seinen Inhalt und bestimmt in abgewogenen 5 g der geglühten Soda den „Titer nach dem Glühen“ (welcher der eigentlich maassgebende ist).

8. Das specifische Gewicht der Soda. Bei Ermittelung desselben handelt es sich um rein praktische Fragen. Man will also nicht etwa das specifische Gewicht der Soda, nachdem alle Zwischenräume derselben durch eine sie nicht lösende Flüssigkeit (wie Benzol) ausgefüllt sind, mittelst des Pyknometers u. dgl. bestimmen, sondern man will einfach wissen, wie viel ein bestimmtes Volum der dicht eingefüllten Soda wiegt. Man ahmt also das dichte Einfüllen der Soda in die Fässer en miniature nach, damit man aus der Bestimmung erfahre, wie viel ungefähr ein Fass oder ein Sack mit der betr. Soda gefüllt wiegen wird.

Ich benutze zur specifischen Gewichtsbestimmung der Soda ein Becherglas von 7 cm Höhe und 5 cm Durchmesser, welches einen Inhalt von 130 ccm hat. Die gemahlene Soda wird in 4—5 einzelnen Portionen eingetragen, indem man jedesmal das Glas wiederholt auf den Tisch aufstösst, um auf diese Weise ein möglichst dichtes Einfüllen der Soda zu bewerkstelligen. Schliesslich streicht man mit einer kleinen Glasplatte die über dem Rande des Becherglases hervorragende Soda ab und wägt. Den Inhalt des Becherglases ermittelt man, indem man dasselbe auf eine mit Stellschrauben genau wagrecht zu stellende Glasplatte setzt und aus einer 100 ccm enthaltenden und in $^1/_5$ ccm getheilten Glashahnbürette so lange

[1]) Bei ganz genauen Analysen bestimmt man im Filtrat etwa vorhandene Magnesia.

Wasser in das Becherglas einfliessen lässt, bis dasselbe gerade überlaufen will. Durch Division des erhaltenen Gewichtes Soda mit dem Rauminhalt des Becherglases erhält man das spec. Gewicht der Soda.

9. Erläuternde Bemerkungen zur Beurtheilung der Soda auf Grund der Analyse.

ad 1. Das in Wasser Unlösliche schwankt etwa zwischen 0,1 und 1 %. Eine Soda, welche $^1/_5$—$^1/_4$ % in Wasser Unlösliches hat, wird als gut zu bezeichnen sein. Erreicht das Unlösliche $^1/_2$ % und darüber, so macht sich sein Gehalt für viele Verwendungen störend bemerklich. Die Ammoniaksoda zeichnet sich durch relativ geringen Gehalt an in Wasser Unlöslichem aus.

ad 2. Das in verdünnten Säuren Unlösliche soll möglichst unter 0,1 % bleiben. Ein höherer Gehalt von Sandkörnchen u. dgl. wirkt sehr störend beispielsweise bei der Glasfabrikation, indem die einzelnen Sandtheilchen ungelöst beim Schmelzen des Glassatzes bleiben und desshalb als einzelne Knoten im fertigen Glase auftreten.

ad 3. Dass ein relativ grosser Gehalt an Eisenoxyd schädlich ist, leuchtet ein. Die Ammoniaksoda besitzt einen zwischen 0,005 und 0,01 sich bewegenden Gehalt an Eisenoxyd. Ein grosser Eisenoxydgehalt macht die Farbe des Glases weniger hell, verursacht gelbe Flecken auf den mit der betr. Soda behandelten Zeugen u. s. w. u. s. w.

ad 4. Die Hauptmenge des in Wasser Unlöslichen (etwa 80—90 %) besteht aus kohlensaurem Kalk. Derselbe soll möglichst nicht viel mehr als etwa $^1/_4$ % betragen. Ein grosser Gehalt an kohlensaurem Kalk macht die Soda missfarbig-grau.

ad 5. Der Gehalt an Kochsalz ist bei der Ammoniaksoda naturgemäss ein etwas höherer als bei der Leblancsoda. Bei letzterer wird er ca. $^1/_4$ %, bei 98er Ammoniaksoda ca. $1^1/_2$ % und bei 96er Ammoniaksoda bis zu $2^1/_2$ % betragen.

ad 6. Ammoniaksoda enthält kein schwefelsaures Natron (oder nur Spuren).

ad 7. Der Glühverlust von noch warmer, aus den Oefen kommender Soda wird in der Regel 0,1—0,2 % betragen, oft auch gleich Null sein. Die längere Zeit in nicht luftdicht schliessenden Gefässen aufbewahrte Soda kann einen Glühverlust von 10 % und darüber zeigen.

ad 8. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes hat namentlich für Ammoniaksodafabriken Bedeutung. Die Ammoniaksoda ist vermöge ihrer Darstellungsweise leichter als die Leblanc-Soda. Sie hat ein spec. Gewicht von etwa 0,9. Durch stärkeres Glühen wird indessen die „leichte Ammoniaksoda“ unter Verkleinerung ihres Volumens in „schwere Ammoniaksoda“ mit dem spec. Gewicht von ca. 1,1—1,25

verwandelt. Ob eine Ammoniaksoda „leicht“ oder „schwer“ ist, erkennt man ausser der Ermittlung des spec. Gewichtes und dem Zusammensinken, resp. Nichtzusammensinken beim Erhitzen im Platintiegel auch schon durch das blosse Gefühl. Wägt man eine grössere Menge leichter und schwerer Ammoniaksoda in der Hand, so sagt einem das Gefühl bei einiger Uebung auf das Sicherste, welche der beiden Arten man vor sich hat.

D. Krystallsoda und deren Mutterwasser.

1. Krystallsoda. Man sammelt sich eine genügende Durchschnittsprobe, pulvert dieselbe grob und wägt dreimal 5 g ab. Eine Portion dient zur Bestimmung des Titers, der hier (zum Unterschiede von der calcinirten Soda) gleichbedeutend ist mit dem wirklichen Gehalt an kohlensaurem Natron; die zweite Portion dient zur Bestimmung des schwefelsauren Natrons und die dritte zur (gewichts- oder maassanalytischen) Bestimmung des Chlornatriums.

Der Titer der Krystallsoda, welcher bei ganz reiner und weder feuchter noch verwitterter Substanz 37 % betragen würde, kann etwa zwischen 34 und 38 % schwanken.

Der Gehalt an Salz wird selten wesentlich mehr als $^1/_2$ % sein und das schwefelsaure Natron wird etwa 0,5—1,5 % betragen.

Man addirt kohlensaures Natron, Salz und schwefelsaures Natron zusammen und findet den Wassergehalt aus der Differenz zwischen dieser Summe und 100.

2. Die Mutterwasser.

a) Kohlensaures Natron. 10 ccm werden mit Wasser verdünnt und unter Anwendung von Methyl-Orange titrirt.

b) Chlornatrium. Man nimmt 1 ccm mittelst einer in $^1/_{100}$ ccm getheilten 1 ccm-Pipette oder man verdünnt in Ermangelung einer solchen 10 ccm zu 200 und nimmt hiervon 20 ccm (= 1 ccm Mutterwasser).

c) Schwefelsaures Natron. Man fällt aus 10 ccm, praktischer aber aus 1 ccm, die Schwefelsäure.

d) Grädigkeit. Man nimmt die Grade Beaumé und liest hieraus mittelst Tabellen (siehe bei Gaswasser der „Gasfabrikation“)

e) das specifische Gewicht ab.

f) Wasser. Man addirt die gefundenen Procente kohlensaures Natron, Salz und schwefelsaures Natron zusammen und zieht diese Summe von dem mit 100 multiplicirten specifischen Gewichte der Mutterwasser ab.

E. Bicarbonat.

Anhangsweise sei hier die Prüfung des Bicarbonats auf doppeltkohlensaures und kohlensaures Natron mitgetheilt. Man verwendet hierzu die von Lunge[1]) neuerdings angegebene Methode an. Man setzt zu der Lösung des Bicarbonats eine bekannte Menge Halb-Normal-Ammoniak (oder schwächeres), wodurch natürlich alles Bicarbonat in Carbonat umgewandelt wird, während ein gewisser Ueberschuss von freiem Ammoniak zurückbleibt. Um letzteren ermitteln zu können, versetzt man mit einem Ueberschuss von Chlorbarium und titrirt einen aliquoten Theil des Filtrates mit Normalsalzsäure.

Beispiel. 50 ccm der Ammoniaklösung erfordern 24,3 ccm Normalsalzsäure. Man wägt nun 20 g doppeltkohlensaures Natron ab, löst zu einem Liter und versetzt 50 ccm (= 1 g) mit 50 ccm der Ammoniaklösung und hierauf mit Chlorbarium. Die Hälfte der Flüssigkeit wird klar filtrirt und mit Normalsalzsäure titrirt. Angenommen, man habe nunmehr 6,25 ccm, im Ganzen also 12,50 ccm Salzsäure gebraucht, so giebt dies abgezogen von den ursprünglich verwendeten 24,3 11,8 ccm Salzsäure, welche dem für die Bicarbonat-Kohlensäure verbrauchten Ammoniak, also auch dem vorhandenen Bicarbonat gleichwerthig sind. Folglich entsprechen diese 11,8 ccm Salzsäure

$$11{,}8 \times 0{,}084 = 0{,}9912 \text{ g doppeltkohlens. Natron}$$

Es enthält also das Bicarbonat

99,12 % doppeltkohlens. Natron
0,88 % kohlens. Natron

Auf dieselbe Weise kann man das beim Carbonisiren von Sodarohlauge gebildete Bicarbonat bestimmen. Man versetzt ein bestimmtes Volumen der Lauge in einer Flasche mit Marke mit einem gewissen Volumen Halb-Normal-Ammoniak und dann mit überschüssigem Chlorbarium, füllt mit heissem Wasser bis zur Marke auf und pipettirt nach dem Absetzen die Hälfte der Flüssigkeit heraus oder giesst sie durch ein trockenes Filter ab und titrirt sie mit Normalsalzsäure. Die verbrauchten ccm Salzsäure werden mit 2 multiplicirt und abgezogen von den zur Neutralisation des angewandten Volums Ammoniak nothwendigen, wodurch sich aus der Differenz genau so wie oben die Menge des Bicarbonats ergiebt.

---

[1]) Chem. Ind. 1881, S. 369.

V. Der Sodarückstand.

Von

Dr. Böckmann.

Der beim Auslaugen der Rohsoda in den Auslaugekästen zurückbleibende in Wasser unlösliche aus Schwefelcalcium etc. bestehende Rückstand wird (nach dem Verfahren von Schaffner) zur theilweisen Regeneration seines Schwefelgehaltes einem Oxydationsprocess unterworfen. Man lässt den feuchten Sodaschlamm in Form grosser Haufen an freier Luft circa 3 Wochen oxydiren. Das Wasser verdunstet zum grösseren Theil und die Haufen nehmen im Innern in Folge der stattfindenden Oxydation eine gelblichgrüne Farbe an. Es bilden sich Polysulfurete. Man laugt die Masse zunächst in Auslaugekästen aus und leitet alsdann zur Oxydation des noch unlöslichen Theiles mittelst eines Ventilatorgebläses längere Zeit einen Luftstrom hindurch. Die erhaltenen rothgelb gefärbten Schwefellaugen werden mit Salzsäure in einem eigenen Schwefelfällungsapparat gefällt. Der gefällte Schwefel, welcher namentlich noch mit Gyps verunreinigt ist, wird in einem geschlossenen Kessel bei $1^3/_4$ Atm. unter Wasser geschmolzen.

1. Untersuchung des unoxydirten Sodarückstandes auf lösliches und unlösliches Natron.

a) Gehalt des Sodarückstandes an kohlensaurem Natron. Es ist das Verdienst Lunge's[1]) die bei dieser Bestimmung bisher vielfach begangenen Irrthümer als solche nachgewiesen zu haben.

Man prüft den Sodarückstand meist nur auf lösliches kohlensaures Natron und nicht öfter, als alle 8—14 Tage. Man verschafft sich eine richtige Durchschnittsprobe, indem man jeden Tag einmal eine Probe von dem frisch auf die Halden abgelagerten Sodarückstand entnimmt und dieselbe jeweils in eine grössere Kiste entleert. Nach Verlauf von 8—14 Tagen ist die in der Kiste angehäufte, ursprünglich schlammige Masse ausgetrocknet. 100 g derselben werden in lauwarmem Wasser gelöst, die Lösung auf zwei Liter gebracht und 100 ccm (entsprechend 5 g Sodarückstand)

[1]) Chem. Ind. 1881, 372.

der nach dem Absetzen filtrirten Lösung mit kohlensaurem Ammoniak zur Trockene verdampft. Der geglühte Rückstand wird mit kohlensaurem Ammoniak befeuchtet, auf dem Wasserbade eingedampft, mit heissem Wasser ausgezogen, filtrirt und die Lösung mit Zehntelnormalsalzsäure titrirt.

Directes Versetzen der kochenden Lösung mit überschüssiger Zehntel-Normal-Salzsäure und Rücktitriren mit Zehntel-Normal-Ammoniak giebt nach den Untersuchungen Lunge's ganz unbrauchbare und viel zu hohe Resultate. Die Abweichungen stammen daher, dass die Salzsäure beim Kochen die schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze mehr oder weniger zersetzt.

Kaltes Titriren mit Lackmuspapier (wobei nur Carbonate und Sulfide zersetzt werden) giebt ganz constante Resultate, aber diese sind keineswegs ein Ausdruck für das in Lösung befindliche Natron; es ist eine Menge Schwefelcalcium in Lösung, wie schon der reichlich mit kohlensaurem Ammoniak entstehende Niederschlag, und noch sicherer das Resultat der nach der einzig richtigen Ammoniumcarbonat-Methode angestellten Proben zeigt, welche nur ein Zehntel so viel anzugeben pflegen.

b) Gehalt des Sodarückstandes an unlöslichem Natron (Totalnatron). Derselbe wird in Sodafabriken nur selten ermittelt. Die Methode ist genau dieselbe, wie beim Kalkschlamm der kaustischen Soda angegeben.

2. Untersuchung der oxydirten Schwefellaugen.

Dieselbe wird in den Sodafabriken nur ausnahmsweise vorgenommen. Stahlschmidt[1]) fand in 25 ccm einer von ihm untersuchten Schwefellauge

	CaS_5	0,309 g
4	$CaO, CaS_4 + 18$ aq	1,106 „
	$CaSO_4$	0,0333 „
	$CaSO_3$	0,275 „
	$Na_2S_2O_3$	0,8453 „
	CaH_2S_2	0,0704 „
	NaHS	0,3869 „
	S	0,1213 „

Der in der Schwefellauge vorkommende freie Schwefel ist durch die Polysulfurete des Calciums gelöst und kann durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff der Lauge entzogen werden.

Das Rose'sche Salz $4\,CaO, CaS_4 + 18\,H_2O$ (Calciumoxytetrasulfid) findet sich zuweilen in einer mehrere Monate bei Luftabschluss aufbe-

[1]) Dingl. pol. Journ. 1872, **205**, 229.

wahrten Lauge in prachtvollen orangerothen Spiessen bis zu 125 mm Länge. Dieselbe Verbindung kann man nach Stahlschmidt aus der Schwefellauge durch absoluten Alkohol augenblicklich in Form von schillernden Blättchen und Nadeln fällen und zwar in beträchtlicher Menge. Aus den mit Alkohol von dem Rose'schen Salz befreiten Laugen erhält man durch nochmalige Fällung einen weissen Niederschlag von schwefligsaurem Kalk. — Die Gegenwart von Sulfhydraten des Calciums und Natriums in der Lauge wird durch die Schwefelwasserstoff-Entwicklung mit neutralem schwefelsaurem Manganoxydul nachgewiesen.

Stahlschmidt verfährt bei der Analyse der Schwefellaugen wie folgt. Zweckmässig wendet man je 25 ccm für jede Bestimmung an.

Unterschweflige und schweflige Säure zusammen. Man fällt den Schwefel der Sulfurete mit neutralem Manganchlorür (das Schwefelmangan lässt sich besser auswaschen, als das Schwefelzink!) und titrirt das Filtrat mit Jodlösung.

Schweflige Säure. Man fällt 25 ccm der Lauge mit absolutem Alkohol, wäscht den Niederschlag erst mit Alkohol, dann mit Wasser, um die mitgefällten Hyposulfite des Calciums und Natriums wieder aufzulösen und titrirt das auf dem Filter zurückbleibende Calciumsulfit direct mit Jod. Zieht man von der Gesammtmenge der in Versuch 1 verbrauchten Jodlösung die Hälfte der in Versuch 2 gefundenen Jodlösung ab (die unterschweflige Säure braucht nur halb so viel Jodlösung als die schweflige Säure), so erfährt man die ursprünglich vorhanden gewesene unterschweflige Säure.

Die Schwefelsäure wird durch Chlorbarium, der Gesammtkalk nach Versetzen mit Ammoniak durch oxalsaures Ammoniak und das Gesammtnatron nach Kochen mit Salzsäure, Abfiltriren des Schwefels und Fällung des oxalsauren Kalkes als Chlornatrium bestimmt. Den Gesammtschwefel bestimmt man durch Versetzen mit festem Kupferchlorid (um Schwefelwasserstoff zu binden) und Oxydiren mit rauchender Salpetersäure.

Zur Bestimmung des Sulfhydrats benutzt Stahlschmidt das folgende von Mond angegebene Verfahren. Man titrirt die Schwefellauge nach Zusatz von Stärkelösung mit Zehntel-Normaljodlösung bis zur Bläuung. Es werden hierdurch das Sulfhydrat, Hyposulfit und Polysulfid nach folgenden Gleichungen zersetzt:

1. $Ca(SH)_2 + 4\,J = CaJ_2 + 2\,HJ + 2\,S.$
2. $2\,CaS_2O_3 + 2\,J = CaJ_2 + CaS_4O_6.$
3. $CaS_x + 2\,J = CaJ_2 + S_x.$

Es wird also durch die Einwirkung von Jod auf das Sulfhydrat eine letzterem äquivalente Menge Jodwasserstoffsäure frei, welche man mit Zehntel-Normalnatronlauge ermittelt. Zu diesem Zwecke entfärbt man zunächst die blaue Flüssigkeit durch einen Tropfen unterschwefligsaures

Natron setzt Lackmustinctur hinzu und titrirt bis zum Eintritt der blauen Färbung.

Die Polysulfurete lassen sich aus der Differenz berechnen, indem man von dem Gesammtschwefel den Schwefel der schwefligen, unterschwefligen und Schwefelsäure abzieht, und von dem Gesammtkalk das Calcium des schwefligsauren und schwefelsauren Kalkes und des Calciumsulfhydrates. Die beiden alsdann für Calcium und Schwefel sich ergebenden Zahlen verhielten sich in Stahlschmidt's Versuchen wie 1 zu 1,9. Es kann dies jedoch nicht für CaS_2 stimmen, da nach den Versuchen von Schöne[1]) das Calcium gar nicht mit weniger als 4 Mol. Schwefel in Lösung bestehen kann. Stahlschmidt nimmt desshalb in der Lauge Calciumpentasulfuret an und ist alsdann die Vertheilung des restirenden Calciums und Schwefels auf CaS_5 und $4\,CaO$, $CaS_4 + 18$ aq. vorzunehmen.

3. Prüfung des regenerirten Schwefels der Sodarückstände.

Dieselbe wird nur selten vorgenommen und beschränkt sich dann in der Regel auf die Schmelzpunktbestimmung. Unreiner Schwefel wird unter 111,5° schmelzen.

Zu bemerken ist, dass der regenerirte Schwefel der Sodarückstände anfangs leichter und dunkler gefärbt war, als der sicilianische. Auch hatte er einen eigenthümlichen unangenehmen, von Wasserstoffpersulfid herrührenden Geruch. Zeigt Farbe oder Geruch des Schwefels etwas auffallendes, so wird man auch das specifische Gewicht desselben ermitteln und mit demjenigen von sicilianischem Schwefel vergleichen.

---

[1]) Poggend. Ann. 1862, **117**, 58.

VI. Die kaustische Soda.

Von

Dr. Böckmann.

Man unterscheidet weisses und gelbliches Aetznatron, ersteres wird durch Kausticiren der ursprünglichen Rohlauge, letzteres durch Kausticiren der rothen Laugen (siehe Allgemeines unter Abschnitt IV) dargestellt. Die erhaltene kaustische Lauge wird klar abgezogen und der zurückbleibende Kalkschlamm filtrirt und ausgewaschen (unter Anwendung von Vacuumfiltern). Die kaustische Lauge wird eingedampft und, wenn sie eine gewisse Concentration erreicht hat, in geeigneten Gefässen erstarren gelassen. Der ausgewaschene Kalkschlamm wird (ungetrocknet) dem Kalkstein oder der Kreide der Sodaschmelzmischung hinzugegeben.

A. Die Prüfung des Aetznatrons beschränkt sich fast stets auf Ermittelung der Gesammt-Alkalinität und des Aetznatrons (siehe hierüber die Abschnitte Rohsodalauge und calcinirte Soda). Im deutschen Handel wird nur das Aetznatron (nicht das kohlensaure Natron) gerechnet, aber ausgedrückt in Procenten von Carbonat. In England wird die Gesammt-Alkalinität angegeben, wobei jedoch meist ein Maximalgehalt von 2—3% Carbonat bedingt ist.

Nachfolgend theilen wir einige aus Lunge's Handbuch der Sodaindustrie[1]) entnommene Analysen von weissem und gelblichem Aetznatron mit.

I. Weisses Aetznatron.

	60grädige nach Davis	70grädige nach Davis	nach Renner	nach Reichardt	60grädige vom Tynedistrict
Aetznatron	75·246	89·600	64·14	53·33	75·00
Kohlens. Natron	2·536	2·481	4·11	—	1·50
Chlornatrium	17·400	3·919	—	—	9·80
Schwefels. Natron	4·398	3·419	27·53	33·28	10·38
Schwefligs. Natron	—	—	—	—	0·80
Schwefelnatrium	0·027	0·025	—	—	0·30
Kieselsaures Natron	0·297	0·304	—	—	0·44
Natriumaluminat	Spur	Spur	—	—	0·31
Ueberschüssiges Wasser	—	—	3·12	10·50	1·47
Unlösliches	—	—	1·03	1·23	
	99·904	99·748	99·93	98·34	100·00

[1]) II, 550 u. 554.

II. Gelbliches Aetznatron.

Nach Morrison enthält dasselbe gewöhnlich etwa

Aetznatron	70,0 %
Kohlensaures Natron	5,0 „
Chlornatrium	7,0 „
Schwefelsaures Natron	2,0 „
Wasser	15,8 „
Unlösliches	0,2 „
	100,0 %

Die Bestimmung von Kochsalz, schwefelsaurem Natron etc. etc. wird genau so wie bei Soda und Rohsodalauge angegeben ausgeführt.

B. Prüfung des Kalkschlammes. Die Zusammensetzung des Kalkschlammes ist aus folgenden von Lunge[1]) mitgetheilten Analysen von Davis ersichtlich.

		A	B
Löslich	CaO	2·825	2·652
	$NaOH$	1·906	1·663
	$NaCl$ u. Na_2SO_4	0·244	0·206
Unlöslich	$CaCO_3$	40·170	42·031
	CaO	3·756	3·072
	SiO_2	0·673	0·774
	Al_2O_3	0·255	0·324
	Fe_2O_3	0·048	0·708
	MgO	0·086	0·095
	Na_2O	1·832	1·600
	H_2O	47·986	46·577
		99·781	99·702

Der Kalkschlamm wird nur selten untersucht und dann fast stets nur auf Totalnatron, wobei man Lunge's[2]) Methode anwendet.

Man löst den Kalkschlamm in Salzsäure, übersättigt mit Ammoniak, filtrirt Thonerde und Eisenoxyd ab, fällt den Kalk als Oxalat, verdünnt auf 500 ccm, lässt 24 Stunden stehen, giesst 250 ccm durch ein trocknes Filter, dampft ein, glüht, versetzt mit ein wenig Schwefelsäure, raucht den Ueberschuss ab, glüht wieder und wägt das schwefelsaure Natron.

Ist Magnesia in wägbaren Mengen vorhanden, so löst man den gewogenen Rückstand wieder auf, bestimmt die Magnesia als pyrophosphorsaures Salz und zieht ihre Menge von derjenigen des Natrons ab.

[1]) Handb. d. Sodaindustrie II, 529.

[2]) Chem. Ind. 1881, S. 373.

VII. Die Salpetersäure.

Von

Dr. Böckmann.

A. Prüfung des Chilisalpeters.

Man bestimmt Kochsalz, Wasser, in Wasser Unlösliches und schwefelsaures Natron. Die Differenz ist gleich dem salpetersauren Natron. Oder man bestimmt Kochsalz und Wasser, nimmt die übrigen Verunreinigungen zu rund 0,5 % an und berechnet die Differenz als salpetersaures Natron.

Man stellt sich zunächst eine grössere Durchschnittsprobe her, indem man das erhaltene Muster auf einem grossen Bogen Packpapier tüchtig durcheinandermengt und einen Theil der Mischung nach oberflächlichem Zerdrücken gröberer Körner mittelst eines Pistilles in einem grossen Porzellanmörser feiner zerreibt. Das erhaltene Pulver wird möglichst rasch (um Wasseranziehung zu verhüten) in eine Flasche gefüllt.

1. Kochsalz. 2,5—5 g Natronsalpeter werden mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung titrirt. Man stelle stets einen Control-Versuch an. War die Mischung der Probe keine richtige, so erhält man von einander abweichende Resultate.

Ein einigermaassen grosser Gehalt an Kochsalz, resp. Chloriden ist schädlich, weil die aus ihm gebildete Salzsäure sich mit der Salpetersäure zu Chlor und seinen Verbindungen mit Stickoxyden umsetzt. Der Gehalt an Kochsalz soll nicht viel über $^1/_2$ % betragen.

2. Wasser. 10 g Salpeter werden bei 120° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Das directe Erhitzen über der Flamme bis zum Schmelzen des Salpeters kann ich Ungeübten nicht empfehlen, da sehr leicht zu hohe Resultate erhalten werden.

3. In Wasser Unlösliches. 50 g Natronsalpeter werden im Becherglase (auf einer gewöhnlichen Wage) abgewogen und in Wasser gelöst. Die Lösung wird auf ein Filter filtrirt, welches durch ein genau gleich schweres zweites Filter tarirt wurde. Nach dem Trocknen ergiebt sich aus der mit 2 multiplicirten nunmehrigen Gewichtsdifferenz beider Filter der Gehalt an Unlöslichem.

4. Schwefelsaures Natron. Man benutzt hierzu das Filtrat des in Wasser Unlöslichen, welches man mit Salzsäure ansäuert und mit Chlorbarium fällt.

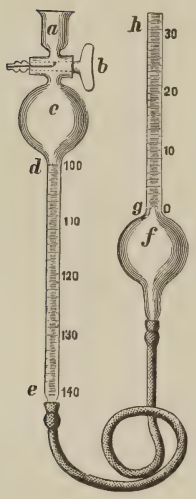
5. Directe Bestimmung des salpetersauren Natrons.

Lunge[1]) hat hierfür neuerdings sein Nitrometer[2]) in etwas veränderter Gestalt empfohlen.

Das Instrument wird in dieser neuen Modification von E. Leybold's Nachfolger in Köln als „Nitrometer für Salpeter" geliefert.

a ist der Einlauftrichter, *b* der Dreiweghahn, ganz wie bei dem alten Nitrometer eingerichtet, jedoch namentlich der Hahn sehr dickwandig. *c* ist eine dickwandige Kugel, welche beinahe 100 ccm fasst (das Lunge'sche Nitrometer für Säuren ist, weil es höchstens 50 ccm fasst, zur Analyse von Salpeter nicht geeignet). Sie setzt sich in das Rohr *d e* fort, dessen Theilung bei *d* mit dem Striche 100 beginnt und bis 140 ccm geht. (Man wird gut thun, bei einem neuen Instrumente nachzumessen, ob dasselbe bei geschlossenem Hahne wirklich genau 100 ccm bis zur Marke *d* fasst und anderenfalls das Mehr oder Weniger bei jeder Bestimmung in Anschlag zu bringen.) Auf der anderen Seite trägt das Niveau-Rohr unten eine, ebenfalls 100 ccm fassende Kugel *f*, darüber ein Rohr *g h* in gleicher Weite wie *d e*, und ebenfalls in ccm getheilt. (Eigentlich kommt es hier gar nicht auf den Inhalt, sondern nur auf den Verticalabstand der Grade an.)

Fig. 29.



Um die schwere Quecksilbermasse zu tragen, construirte Lunge einen eigenen Halter, der sich gut bewährt hat. Fig. 30 zeigt ihn von oben gesehen. Es ist ein Arm, an einer verticalen Stange durch einen seitlich aufgeschnittenen Muff stellbar, vorn in einen mit Kork gefütterten Ring auslaufend, welcher so weit ausgeschnitten ist, dass man die Röhren *d e*, resp. *g h* leicht ein- oder ausschieben kann. Während des Gebrauches ist der Ring vorn durch das bewegliche Stück *k* geschlossen, das mit runden Vorsprüngen in entsprechenden Nuthen des Ringes läuft und nach unten (wie die Seitenansicht *k'* zeigt) sich etwas verengert, so dass es nicht herausfallen kann.

Die Operation ist folgende. Man wiegt so viel Salpeter ab, dass derselbe bei der herrschenden Temperatur und dem mittleren Barometerdrucke über 100, besser 110—120 ccm Gas abgeben wird. Im Sommer beträgt dies bei Natronsalpeter etwa 0,360 g, bei Kalisalpeter etwa 0,440 g. Da der Salpeter nur wenige Procent Verunreinigungen zu enthalten pflegt, so wird man ohne Schwierigkeit den Punkt treffen, wo das entwickelte Gas zwischen den Punkten *d* und *e* abzulesen ist. Man wiegt die Substanz in einem engen Röhrchen, leert dasselbe in den Becher *a* aus, so dass

---

[1]) Chem. Ind. 1881, S. 347.

[2]) Siehe S. 80.

die Substanz ganz auf den Boden des Bechers kommt und wiegt später das Röhrchen zurück. Nun spritzt man etwa 1 ccm Wasser in den Becher und wartet einige Augenblicke, bis der Salpeter grösstentheils zergangen ist. Bei Kalisalpeter tritt dies nur unvollständig ein; man braucht es aber nicht abzuwarten, denn wenn man den Hahn *b* vorsichtig dreht, so spült das darüberstehende Wasser das ungelöste Salz rein hindurch. Es ist kaum nöthig zu sagen, dass vorher der Hahn *b* so gestellt gewesen sein muss, dass keine seiner Bohrungen mit *a* communicirt. Man spült mit einigen Tropfen Wasser nach und lässt sodann etwa 15 ccm concentrirte reine Schwefelsäure nachlaufen. Natürlich wird viel Wärme entwickelt und die Gasentwicklung beginnt bald. Sie wird wie gewöhnlich durch Schütteln beendigt, was sehr gut geht, so lange noch Quecksilber in *c* steht. Schliesslich ist das Quecksilber nach *f* hinüber gedrängt und steht theilweise in *g h*. Man lässt mindestens eine halbe Stunde, besser eine Stunde stehen, damit das Instrument die Temperatur des Raumes einnimmt und stellt nun die Röhren ein, um ablesen zu können. Die Säureschicht auf dem Quecksilber in *d e* ist ziemlich hoch; aber wenn man das Quecksilber in *g h* um so viel höher als in *e d* stellt, dass auf je 7 Theilstriche der Säure zu letzterem 1 Theilstrich Quecksilber in *g h* zugegeben wird, so wird man das Gas so gut wie genau unter Atmosphären druck gebracht haben. Um ganz sicher zu gehen, giesst man etwas Schwefelsäure in den Becher *a* und öffnet vorsichtig den Hahn *b*. Jetzt soll nur soviel Säure in das Rohr einfliessen, als dem Ueberdrucke der Säure in *a* entspricht, die übrige Säure wird durch Capillarität im Hahnrohr festgehalten, wenn nicht das Rohr *f g h* zu tief stand. Bei vorsichtigem Oeffnen von *b* sieht man schon an der zu grossen Schnelligkeit des Einlaufens der Säure, ob letzteres der Fall war, und kann durch sofortiges Schliessen von *b* den Versuch retten.

Fig. 30.

Im Uebrigen ist die Manipulation ganz wie bei dem Nitrometer für Säuren.

Die Genauigkeit der Methode ist befriedigend. Ein gut krystallisirter, trockener Natronsalpeter ergab in vier Versuchen: 99,1 %
98,95 „
99,0 „
99,2 „

Chloride und organische Substanzen, in der Menge wie sie etwa hier vorkommen können, stören nicht.

B. Prüfung der Salpetersäure.

Dieselbe beschränkt sich auf die Ermittlung der Grade Beaumé. Etwaige Prüfungen auf irgend welche Verunreinigungen werden nach bekannten Methoden (siehe hierüber auch das bei Prüfung der Schwefelsäure und Salzsäure Gesagte) vorgenommen.

Wir lassen hier eine Tabelle über den Gehalt der Salpetersäure und über die Zunahme des Volumgewichtes wärmerer Salpetersäure beim Erkalten auf 15° folgen.

I. Gehalt der Salpetersäure[1]).

Grade Beaumé	Volumgewicht	100 Theile enthalten bei 0°		100 Theile enthalten bei 15°	
		NO_3H	N_2O_5	NO_3H	N_2O_5
0	1,000	0,0	0,0	0,2	0,1
1	1,007	1,1	0,9	1,5	1,3
2	1,014	1,2	1,9	2,6	2,2
3	1,022	3,4	2,9	4,0	3,4
4	1,029	4,5	3,9	5,1	4,4
5	1,036	5,5	4,7	6,3	5,4
6	1,044	6,7	5,7	7,6	6,5
7	1,052	8,0	6,9	9,0	7,7
8	1,060	9,2	7,9	10,2	8,7
9	1,067	10,2	8,7	11,4	9,8
10	1,075	11,4	9,8	12,7	10,9
11	1,083	12,6	10,8	14,0	12,0
12	1,091	13,8	11,8	15,3	13,1
13	1,100	15,2	13,0	16,8	14,4
14	1,108	16,4	14,0	18,0	15,4
15	1,116	17,6	15,1	19,4	16,6
16	1,125	18,9	16,2	20,8	17,8
17	1,134	20,2	17,3	22,2	19,0
18	1,143	21,6	18,5	23,6	20,2
19	1,152	22,9	19,6	24,9	21,3
20	1,161	24,2	20,7	26,3	22,5
21	1,171	25,7	22,0	27,8	23,8
22	1,180	27,0	23,1	29,2	25,0
23	1,190	28,5	24,4	30,7	26,3
24	1,199	29,8	25,5	32,1	27,5
25	1,210	31,4	26,9	33,8	28,9
26	1,221	33,1	28,4	35,5	30,4
27	1,231	34,6	29,7	37,0	31,7
28	1,242	36,2	31,0	38,6	33,1
29	1,252	37,7	32,3	40,2	34,5
30	1,261	39,1	33,5	41,5	35,6
31	1,275	41,1	35,2	43,5	37,3
32	1,286	42,6	36,5	45,0	38,6
33	1,298	44,4	38,0	47,1	40,4
34	1,309	46,1	39,5	48,6	41,7
35	1,321	48,0	41,1	50,7	43,5
36	1,334	50,0	42,9	52,9	45,3
37	1,346	51,9	44,5	55,0	47,1
38	1,359	54,0	46,3	57,3	49,1
39	1,372	56,2	48,2	59,6	51,1
40	1,384	58,4	50,0	61,7	52,9
41	1,398	60,8	52,1	64,5	55,3
42	1,412	63,2	54,2	67,5	57,9
43	1,426	66,2	56,7	70,6	60,5
44	1,440	69,0	59,1	74,4	63,8
45	1,454	72,2	61,9	78,4	67,2
46	1,470	76,1	65,2	83,0	71,1
47	1,485	80,2	68,7	87,1	74,7
48	1,501	84,5	72,4	92,6	79,4
49	1,516	88,4	75,8	96,0	82,3
49,5	1,524	90,5	77,6	98,0	84,0
49,9	1,530	92,2	79,0	100,0	85,71
50,0	1,532	92,7	79,5		
50,5	1,541	95,0	81,4		
51,0	1,549	97,3	83,4		
51,5	1,559	100,0	85,71		

[1]) Von Kolb mitgetheilt in Bull. soc. ind. Mulh. 1866, **36**, S. 412; Dingl. pol. Journ. **182**, S. 233.

Zunahme des Volumgewichts wärmerer Salpetersäure beim Erkalten auf 15°. (Nach Göbel.[1])

Temperatur Grade C.	Zunahme beim Erkalten auf 15° Baumé	Temperatur Grade C.	Zunahme beim Erkalten auf 15° Baumé	Temperatur Grade C.	Zunahme beim Erkalten auf 15° Baumé
45,0	3,65	35,0	2,10	25,0	0,90
44,5	3,56	34,5	1,98	24,5	0,80
44,0	3,48	34,0	1,92	24,0	0,76
43,5	3,40	33,5	1,85	23,5	0,72
43,0	3,32	33,0	1,79	23,0	0,67
42,5	3,23	32,5	1,73	22,5	0,63
42,0	3,15	32,0	1,67	22,0	0,59
41,5	3,08	31,5	1,62	21,5	0,55
41,0	3,00	31,0	1,56	21,0	0,52
40,5	2,92	30,5	1,50	20,5	0,48
40,0	2,85	30,0	1,45	20,0	0,45
39,5	2,73	29,5	1,34	19,5	0,36
39,0	2,65	29,0	1,29	19,0	0,33
38,5	2,58	28,5	1,23	18,5	0,29
38,0	2,50	28,0	1,18	18,0	0,25
37,5	2,43	27,5	1,13	17,5	0,20
37,0	2,36	27,0	1,08	17,0	0,13
36,5	2,29	26,5	1,03	16,5	0,07
36,0	2,23	26,0	0,99	16,0	0,05
35,5	2,16	25,5	0,94	15,5	0,02

[1]) Dingl. pol. Journ. **220**, 244.

VIII. Der Chlorkalk.

Von

Dr. Böckmann.

Dieser Abschnitt kann desshalb kürzer als die vorhergehenden besprochen werden, weil die hier zur Anwendung gelangenden Bestimmungsmethoden zum grössten Theil allgemein bekannt und in den Laboratorien der Hochschulen bereits als Uebungsaufgaben ausgeführt werden. Sodann wird auch die Fabrikation des Chlorkalks bei uns nur von einer kleineren Anzahl chemischer Fabriken betrieben; viele und darunter sehr grosse Fabriken handeln mit Chlorkalk nicht oder beziehen ihn selbst wieder von anderen chemischen Fabriken.

1. Die Prüfung des Braunsteins erstreckt sich auf die Ermittlung des mit Salzsäure entwickelten Chlors (des disponibeln Sauerstoffes), des Gehaltes an Wasser und Kohlensäure und der Menge der zum Aufschliessen erforderlichen Salzsäure.

a) Die Chlorbestimmung. Dieselbe kann nach einer der allbekannten Methoden von Bunsen oder von Fresenius und Will geschehen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Bunsen'sche Methode zwar höchst genau ist, jedoch entschieden manuelle Gewandtheit verlangt, um stets zuverlässige und unter einander übereinstimmende Resultate zu geben. Sie wird desshalb in der Technik nur wenig angewandt. Häufiger schon die Methode von Fresenius und Will, welche indessen — abgesehen von der unbequemen Manipulation mit einem schweren Apparate — den Nachtheil hat, dass die härteren Braunsteinsorten sich trotz feinsten Pulverisirens nur sehr schwierig auflösen. Man muss in diesem Falle bis zum beginnenden Kochen erhitzen, wodurch das Entweichen von etwas Wasserdampf aus dem Apparate unvermeidlich wird.

Am besten bestimmt man den Gehalt an Superoxyd mittelst der von Lunge[1]) beschriebenen sogenannten Eisenmethode, welche neuerdings[2]) wieder von ihm warm empfohlen wurde. Man oxydirt durch das sich entwickelnde Chlor eine aequivalente Menge Eisenoxydul und misst das nicht oxydirte Eisenoxydul mit Chamäleon.

---

[1]) Handb. d. Sodaindustrie II, 734.

[2]) Chem. Ind. 1881, 373.

Zunächst stellt man sich das Chamäleon mit circa 0,5 g feinstem weichen Eisendraht, sogenanntem Blumendraht (nicht mit dem stahlartigen Klavierdraht), welchen man zu 99,7 % Eisen annehmen kann. Man löst ihn in dem bekannten Kölbchen mit Kautschukventil in Schwefelsäure auf.

Andererseits bereitet man sich eine Lösung von reinem Eisenvitriol (1: 20) mit Zusatz von $^1/_2$ Theil Schwefelsäure und ermittelt den Wirkungswerth des Chamäleons auf diese Lösung. Das gleiche Volumen der Vitriollösung wird mit 0,5—1 g fein zerriebenen Braunsteins in dem Kölbchen mit Kautschukventil gekocht. Alsdann kühlt man sorgfältig ab, verdünnt stark mit Wasser, setzt nochmals eine beträchtliche Menge Schwefelsäure hinzu und titrirt mit Chamäleon zurück. Was man im zweiten Falle weniger an Chamäleon braucht, entspricht dem oxydirten Eisenoxydul, resp. dem vorhandenen Mangansuperoxyd. Nimmt man das Zurücktitriren mit Chamäleon mit nicht genug verdünnten, zu wenig sauren und zu warmen Flüssigkeiten vor, so stellt sich gegen das Ende des Titrirens eine Bräunung ein, welche aber zuletzt wieder verschwindet und dem klaren Rosa des Chamäleons Platz macht. Besser ist es immerhin, durch die angegebene Behandlung der Flüssigkeit das intermediäre Auftreten der braunen Färbung zu vermeiden.

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY

b) Die Bestimmung der Feuchtigkeit. Von dem feinst zerriebenen Braunstein vertheilt man eine grössere Menge auf einem grossen Uhrglase in dünner Schicht, wägt ab und trocknet bis zur Gewichtsconstanz direct auf einem geräumigen und ziemlich lebhaft kochendem Wasserbade. In etwa 4 Stunden wird das Trocknen beendet sein.

c) Den Gehalt an Kohlensäure (welcher 1 Proc. nicht übersteigen soll) ermittelt man in einem der zahlreichen Kohlensäurebestimmungsapparate, ganz auf dieselbe Weise wie die analoge Mangansuperoxyd-Bestimmung nach Fresenius und Will, nur ohne Zusatz von Oxalsäure. Bei kleinen Mengen der Kohlensäure (um 1 Proc. herum) empfiehlt Lunge, dieselbe in Ammoniak aufzufangen, durch Chlorcalcium kohlensauren Kalk niederzuschlagen und letzteres alkalimetrisch zu bestimmen.

Spuren von Kohlensäure erkennt man nach Lunge[1]), wenn man das Braunsteinpulver in einem Uhrglase mit Wasser anrührt, bis sämmtliche ihm anhängende Luftblasen ausgetrieben sind, dann etwas verdünnte Salzsäure zusetzt und die Oberfläche der Flüssigkeit von der Seite her betrachtet; die Kohlensäure zeigt sich als kleine prickelnde Gasblasen, welche eine Verwechslung mit Luftblasen nicht zulassen.

d) Die Menge der zum Aufschliessen erforderlichen Salz-

[1]) Handb. d. Sodaindustrie II, 735.

säure. Man bringt eine abgewogene Menge fein gepulverten Braunsteins in einen geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben und fügt eine bekannte Menge Salzsäure hinzu. Der Kolben wird mit einem Kork verschlossen, in dessen Durchbohrung ein langes (zur Condensation der Salzsäure dienendes) Glasrohr steckt. Nach beendeter Zersetzung titrirt man mit Normalnatronlauge zurück, bis rothbraune beim Umschütteln nicht mehr verschwindende Flocken von Eisenoxydhydrat sich ausscheiden. Es wird also das im Braunstein nie fehlende Eisenoxyd als Indicator benutzt.)

2. Die Prüfung des Chlorkalkes geschieht unbedingt am besten nach der Methode Penot's. Das Princip derselben darf hier als bekannt vorausgesetzt werden, ihre Ausführung in der Technik wurde neuerer Zeit von Lunge[1]) beschrieben.

Man löst $^1/_{40}$ Mol. (= 4,85 g) reine gepulverte arsenige Säure in dem vierfachen Gewichte reiner Soda oder besser Bicarbonat[2]) und etwa 200 g siedenden Wassers. Nach erfolgter Lösung (ein etwaiger sehr geringer unlöslicher Rückstand wird filtrirt) verdünnt man auf ein Liter.

7,100 g Chlorkalk werden in einem kleinen Porzellanmörser, dessen Ausguss mit Talg bestrichen ist, mit wenig Wasser zu einem zarten Schlamm verrieben, dieser aus dem Mörser in eine Literflasche gespült und auf 1000 ccm verdünnt. Von dieser Lösung werden 50 ccm (= 0,355 g Chlorkalk) in ein Becherglas pipettirt. Man lässt alsdann von der Arsenlösung nicht ganz so viel hinzulaufen, als man nöthig zu haben glaubt. Hierauf bringt man einen Tropfen der Mischung auf feuchtes Jodkalium-Stärkepapier. Je nachdem die entstehende blaue oder (bei grossem Ueberschuss von Chlorkalk) rothbraune Farbe stärker oder schwächer ist, lässt man mehr Arsenlösung zulaufen, und probirt wieder, bis schliesslich kein Flecken mehr entsteht. Nach einiger Uebung braucht man in der Regel nur 4 bis 5 mal zu probiren, um bis auf den Tropfen genau zu titriren. Die verbrauchten ccm geben direct die Procente wirksames Chlor an. Das Jodkaliumstärkepapier bereitet man sich auf folgende Weise. Etwas Stärke wird mit dem hundertfachen Gewicht Wasser einige Zeit gekocht, die Lösung filtrirt und derselben, um sie haltbar zu machen, etwas Kochsalz oder Chlorzink hinzugesetzt. Zu dieser Lösung fügt man wenig Jodkalium (ein Körnchen für einige Cubikcentimeter) und tränkt Filtrirpapier mit der Flüssigkeit. Man kann derartiges Jodkaliumstärkepapier immer wieder von Neuem benutzen, wenn man es auf einer passenden Unterlage an einem staubfreien Orte aufbewahrt. Die beim Gebrauche darauf erzeugten Jod-

---

[1]) Handb. d. Sodaindustrie II, 875.

[2]) Bicarbonat ist wegen seiner Reinheit vorzuziehen. Enthält die Soda irgend welche oxydirbaren Schwefelverbindungen, so verliert die Maassflüssigkeit ihre Haltbarkeit.

flecke verschwinden nach einigen Stunden und das Papier ist nach Anfeuchten mit der Spritzflasche sofort wieder brauchbar. Die Reaction auf genässtem (aber nicht zu nassem) Papier ist weit reiner und empfindlicher als auf trockenem Papier.

3. Untersuchung des Weldonschlammes. Man prüft denselben auf seinen Gehalt an Mangansuperoxyd und an Basis (d. h. basischen Bestandtheilen), hin und wieder auch auf Gesammtmangan. Der Weldon-Process ist in England bereits sehr allgemein, in Deutschland vorläufig nur in wenigen Fabriken eingeführt. Er beruht darauf, dass durch Kalkmilch gefälltes in der entstehenden Chlorcalciumlauge suspendirtes Manganoxydulhydrat bei Gegenwart von überschüssigem Kalkhydrat und bei gleichzeitigem Erwärmen auf etwa 55° und Einblasen eines kräftigen Luftstromes sich in Mangansuperoxyd verwandelt. Bevor man in den Oxydationsthürmen die Regeneration vornimmt, muss die saure Manganlauge durch kohlensauren Kalk (in Form von gepulverter Kreide, Kreidemilch, Kalkstein) neutralisirt und die resultirende neutrale Flüssigkeit abgeklärt sein.

Für die bei der Untersuchung des Weldonschlammes anzuwendenden Methoden giebt Lunge[1]) folgende Vorschriften.

a) Gehalt an Manganoxyd. In ein Becherglas pipettirt man 20 ccm einer Eisenlösung, welche etwa 100 g kryst. Eisenvitriol versetzt mit 100 g reiner Schwefelsäure im Liter enthält. Man verdünnt mit kaltem Wasser auf 100 bis 200 ccm und titrirt mit Chamäleon. Am besten macht man letzteres „halbnormal“, so dass 1 ccm der Lösung 0,004 g Sauerstoff oder 0,02175 g MnO_2 entspricht und stellt den Titer in bekannter Weise mit Eisendraht fest.

Eine zweite Portion von 20 ccm der Eisenlösung wird mit 10 ccm des regenerirten Manganschlammes versetzt. Man entnimmt diesen der gut umgeschüttelten Probeflasche mit einer Pipette, spritzt letztere aussen ab, lässt ihren Inhalt in die Eisenlösung laufen und wäscht den inwendig hängenbleibenden Schlamm mit der Spritzflasche nach.

Der Schlamm löst sich in wenigen Secunden beim Umschwenken des Becherglases, worauf man verdünnt und sofort mit Chamäleon austitrirt. Die Anzahl der gebrauchten Cubikcentimeter, abgezogen von der für das Eisen allein gebrauchten, entspricht dem Manganoxyd und ergiebt dessen Menge per Liter durch Multiplication mit 2,175.

Man habe für 20 ccm der Eisenlösung 28 ccm Chamäleon, nach Einführung von 10 ccm Manganschlamm aber nur noch 11,5 ccm Chamäleon gebraucht, so sind im Liter des Schlammes $16{,}5 \times 2{,}175 = 35{,}88$ g MnO_2 enthalten.

b) Gehalt an Basis. Als „Basis“ bezeichnet man alle Bestandtheile

[1]) Handb. d. Sodaindustrie II, 826.

des Manganschlammes, welche Säure neutralisiren, mit Zurücklassung von reinem MnO_2. Die Basis kann Kalk, Eisen, Magnesia oder Mangan sein.

Man verdünnt 25 ccm (bei sehr hoher Basis entsprechend mehr) Normaloxalsäure mit Wasser auf etwa 100 ccm, erwärmt auf 60—80°, setzt 10 ccm Manganschlamm unter den oben beschriebenen Vorsichtsmaassregeln des Auswaschens der Pipette u. s. w. zu, und fährt fort zu erwärmen, bis der Niederschlag rein weiss geworden ist (ohne einen Stich ins Gelbe), was meist in weniger als einer Minute geschieht. Hierauf verdünnt man auf 202 ccm (wovon 2 ccm dem Volumen des Niederschlages entsprechen), giesst durch ein trockenes Filter und titrirt von dem Filtrate 100 ccm mit Normalnatronlauge zurück.

Die Oxalsäure wirkt folgendermaassen. Einmal zersetzt sie sich mit sämmtlichem MnO_2 in MnO und CO_2; es wird also für jeden oben verbrauchten Cubikcentimeter von halbnormalem Chamäleon $^1/_2$ ccm Normaloxalsäure zu diesem Zwecke verbraucht. Genau dieselbe Menge aber wird gleichzeitig verwendet, um mit dem Manganoxydul oxalsaures Salz zu bilden, und eine fernere Menge wird zur Sättigung der basischen Bestandtheile Manganoxydul, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd verwendet. Diese letztere gesuchte Menge findet man, wenn man von der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter der Oxalsäure die beim Titriren auf Mangansuperoxyd gefundene Anzahl Cubikcentimeter Chamäleon abzieht. Der Rest der Oxalsäure ist gleich der Basis, und das gewünschte Verhältniss zum Mangansuperoxyd wird gefunden, wenn man in diesen Rest mit der halben Chamäleonmenge (da die Oxalsäure normal, das Chamäleon nur halb normal ist) dividirt.

Die Basis wird demnach auf folgende Weise aus den Analysenresultaten berechnet. Man habe 10 ccm des regenerirten Schlammes mit 25 ccm Normaloxalsäure erwärmt, auf 202 ccm gebracht und für 100 ccm des Filtrates 1,6 ccm Normalnatron angewendet. Dies verdoppelt = 3,2 und von 25 abgezogen giebt 21,8 ccm verbrauchter Oxalsäure. Hiervon werden die Anzahl Cubikcentimeter Chamäleon abgezogen, welche beim Titriren auf MnO_2 nöthig waren, in unserem Falle also 16,5 ccm. Es bleiben somit für die Basis, 5,3 ccm. In dieselben theilt man mit $\frac{16,5}{2}$, woraus 0,642 als Zahl für die Basis resultirt.

c) Gesammtmangan des Schlammes. 10 ccm des Manganschlammes werden mit Salzsäure bis zur Vertreibung von sämmtlichen Chlor gekocht. Hierauf neutralisirt man die freie Säure recht genau mit Natronlauge und bringt wieder zum Kochen, worauf man starke, klare (filtrirte) Chlorkalklösung zusetzt, bis die Flüssigkeit eine röthliche Färbung zeigt durch Bildung einer Spur übermangansauren Salzes. Abgesehen von dieser ganz unwesentlichen Spur befindet sich jetzt sämmtliches Mangan als MnO_2 im Niederschlag. Man bringt denselben auf ein Filter, wäscht

ihn vollkommen aus, bis das Filtrat mit Jodkalium durchaus keine Reaction mehr giebt, löst nun den Niederschlag in der angesäuerten Lösung von Eisenvitriol auf und titrirt mit Chamäleon zurück, ganz wie bei der oben beschriebenen Bestimmungsmethode des im Schlamme schon fertig vorhandenen Mangansuperoxydes.

Anhang. Deakon's Chlorprocess. Dieser übrigens keineswegs schon in allen wissenschaftlichen und constructiven Details genügend erforschte Process beruht bekanntlich darauf, dass man die direct aus den Sulfatpfannen entnommene Salzsäure über mit Kupferlösung getränktes poröses Material (Thonkugeln u. dgl.) leitet. Bei geeigneter Temperatur (circa 400°) wird ein Theil der Salzsäure (keineswegs sämmtliche, sondern etwa 40—45 %) zu Chlor oxydirt. Dieses wird nach vorheriger Abscheidung der Salzsäure und des Wassers über das in dünner Schicht befindliche Kalkhydrat geleitet.

Das aus dem Zersetzungsapparat (Chlorentwickelungsapparat) tretende Gasgemisch besteht aus Chlor, unzersetzter Salzsäure, Wasserdampf, Stickstoff und überschüssigem Sauerstoff. Man bestimmt in demselben das wirksame Chlor und das gesammte Chlor (Chlor und Chlorwasserstoff) und berechnet hieraus den Grad der Zersetzung der Salzsäure. Man verfährt bei dieser Untersuchung wie folgt.

Man aspirirt 5 l des zu untersuchenden Gases durch 500 ccm Natronlauge von 5° B., wobei sowohl Chlor als Salzsäure zur Absorption gelangen, und verwendet je 100 ccm der Flüssigkeit für die beiden Bestimmungen

a. Das wirksame Chlor. Man titrirt mit arsenigsaurem Natron (1 ccm der Lösung = 0,0025 g Cl)
b. Das gesammte Chlor ermittelt man durch Titriren mit Silberlösung. (1 ccm ebenfalls = 0,0025 g Cl).

Beispiel. Die jeweils angewandten 100 ccm Flüssigkeit entsprechen 1 l Gas. Man habe gebraucht a) 50 ccm arsenigsaures Natron = 50 × 0,0025 = 0,125 g wirksames Chlor; b) 100 ccm Silberlösung = 100 × 0,0025 = 0,250 g Gesammtchlor, so ergiebt sich der Grad der Zersetzung aus der Gleichung:

$$0{,}250 : 0{,}125 = 100 : x$$
$$x = 50 \text{ Procent.}$$

IX. Potasche.

Von

C. Kretzschmar

Chemiker in den Farbwerken zu Höchst und ehem. Chemiker der Potasche- und Salpeterfabrik von Vorster und Grüneberg in Kalk bei Köln.

A. Chlorkalium.

I. Stassfurter Chlorkalium. Das behufs Fabrikation von Potasche in Kalisulfat umzuwandelnde Chlorkalium stammt zum grössten Theil aus Stassfurt; ein verhältnismässig nur geringer Theil wird bei der Verarbeitung der Schlempekohle auf Kalisalze gewonnen. Das Stassfurter Chlorkalium enthält alles Kali an Chlor gebunden, und es genügt daher in den meisten Fällen, das Kali zu bestimmen und auf Chlorkalium umzurechnen; so wie es in den Sulfatofen kommt, hat es selten weniger als 98 % KCl, ist es minderprocentig, so sind ausser der Kalibestimmung die Bestimmungen der Verunreinigungen, als Chlornatrium, Chlorcalcium, (resp. schwefels. Kalk) Chlormagnesium, Wasser und Rückstand oft wünschenswerth.

1. Bestimmung des Chlorkaliums. Man wägt genau 10 g des zu analysirenden Chlorkaliums ab, bringt diese unter schliesslichem Nachspülen mit kaltem Wasser mittelst eines Trichters, dessen Rohr ca. 1 cm unter der Kegelfläche abgesprengt ist, in einem $^1/_2$ Liter-Kolben und füllt, nachdem das Salz gelöst ist, mit Wasser bis zur Marke auf. Nach dem Filtriren in einen trocknen oder zweimal mit je ca. 50 ccm der Lösung ausgespülten Kolben bringt man 10 ccm des Filtrats in eine Porcellanschale, setzt Platinchlorid in einigem Ueberschuss zu und verdampft im Dampfbad zur Trockne. War das zugesetzte Platinchlorid nicht ganz frei von Salzsäure — und dies pflegt gewöhnlich der Fall zu sein, — so muss man das Erwärmen im Dampfbad so lange fortsetzen, bis ein Geruch nach Salzsäure nicht mehr wahrzunehmen ist. Alsdann lässt man die Schale erkalten, übergiesst die gelbe Krystallmasse mit 95procentigem Alkohol, lässt 5 bis 10 Minuten stehen und filtrirt das Kaliumplatinchlorid auf ein bei 130° getrocknetes und gewogenes Filter. Nach gehörigem Auswaschen mit 95 % Alkohol faltet man das Filter zusammen, wie es nebenstehende Abbildung zeigt, trocknet es 15 bis 20 Minuten bei 130° und wägt; aus dem gefundenen Kaliumchlorid findet man durch Umrechnung

die Procente an Chlorkalium. — Hat man Wasserleitung zur Verfügung, so empfiehlt es sich, den Kaliniederschlag mittelst des Fig. 33 abgebildeten Apparates abzusaugen, man gewinnt dadurch bedeutend an Zeit und

Fig. 31.

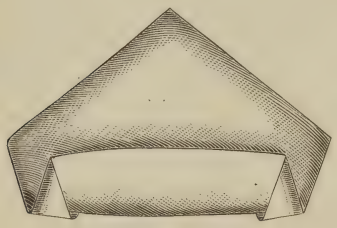
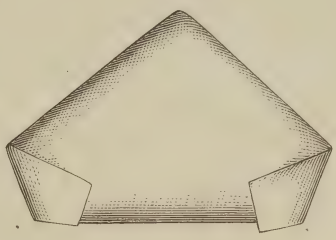


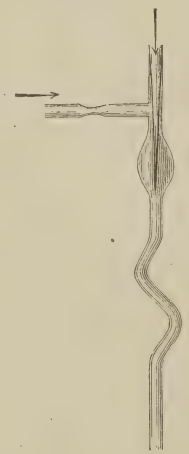
Fig. 32.



braucht durchaus nicht Sorge zu tragen, dass Kaliumplatinchlorid mit durch das Filter geht.

2. Zur Bestimmung des Chlornatriums löst man 10 g Chlorkalium in Wasser und fällt aus der filtrirten Lösung nach Zusatz von Chlorammonium und etwas Ammoniak den Kalk mit oxalsaurem Ammon. Das Filtrat vom oxalsauren Kalk dampft man zur Trockne, verjagt die Ammoniaksalze durch Glühen und dampft nach Zusatz von verd. Salzsäure abermals zur Trockne. Den Verdampfrückstand nimmt man mit heissem Wasser auf, fällt die Magnesia mit Barytwasser, entfernt im Filtrat hiervon den überschüssig zugesetzten Baryt mit kohlensaurem Ammon, filtrirt dampft das Filtrat in einer gewogenen Platinschale zur Trockne, glüht und wägt den Glührückstand, bestehend aus Chlorkalium und Chlornatrium. Entweder bestimmt man in einem aliquoten Theil der Lösung dieser beiden Salze (entsprechend 0,2 g des zur Analyse verwendeten Chlorkaliums) das Kali mit Platinchlorid und berechnet das Natron aus der Differenz oder man bestimmt das Natron direct nach folgender Methode:

Fig. 33.



— in welchem Falle ein Wägen der Chloralkalien überflüssig ist. — Man verdampft die ganze Lösung der Chlormetalle (= 10 g Chlorkalium) mit einem Ueberschuss von Platinchlorid zur Trockne, zieht aus der Krystallmasse das Natriumplatinchlorid mit 95 % Alkohol aus, verdampft die filtrirte Lösung zur Trockne und glüht. Der Glührückstand besteht aus metallischem Platin und Chlornatrium; durch Behandeln mit heissem Wasser bringt man letzteres in Lösung. Man filtrirt ab, bestimmt im

Filtrat das Chlor durch Titriren mit Silberlösung und berechnet aus dem gefundenen Chlor das in 10 g des angewendeten Chlorkaliums enthaltene Chlornatrium.

3. Zur Bestimmung des Kalkes und der Magnesia löst man 10 g Chlorkalium in heissem Wasser auf, setzt zu dem Filtrat Chlorammonium, Ammoniak und oxalsaures Ammoniak, lässt 2—3 Stunden in der Wärme stehen, filtrirt, glüht schwach und wägt den Kalk als kohlensauren Kalk. Im Filtrat vom oxalsauren Kalk bestimmt man die Magnesia mit phosphorsaurem Natron.

4. Ist Schwefelsäure qualitativ nachzuweisen, so wägt man neue 10 g Chlorkalium ab, löst in heissem Wasser, filtrirt und fällt im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbarium.

Die gefundene Schwefelsäure nimmt man als an Kalk gebunden an und rechnet die übrig bleibende Menge Kalk auf Chlorcalcium um. Die Magnesia betrachtet man als an Chlor gebunden.

5. Die Feuchtigkeit bestimmt man durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen im Luftbad bei 150°.

6. Der in Wasser unlösliche Rückstand wird in der Weise bestimmt, dass man die behufs der Kalkbestimmung hergestellte Lösung von 10 g Chlorkalium durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt und das Filter nach vollständigem Auswaschen und Trocknen mit dem darauf befindlichen Rückstand wägt. — Eine directe Bestimmung des Rückstandes wird nur in den seltensten Fällen ausgeführt, meist bezeichnet man die Differenz von Summe der gefundenen Procente und 100 mit Rückstand + Verlust.

II. Chlorkalium aus Schlempekohle. In dem aus der Schlempekohle stammenden Chlorkalium ist nicht alles Kali an Chlor gebunden, es enthält oft bis zu 20 % schwefelsaures und bis zu 5 % kohlensaures Kali, ausserdem noch einige Procente kohlensaures Natron. Zur Werthbestimmung und zur Berechnung der behufs Umwandlung in Sulfat nothwendigen Schwefelsäure ist daher eine vollständige Analyse nicht zu umgehen.

Man löst zu dem Zweck 10 g Chlorkalium in 500 ccm Wasser und verwendet vom Filtrat:

10 ccm zur Kalibestimmung
10 ccm zur Chlorbestimmung
50 ccm zur Schwefelsäurebestimmung
und 50 ccm zur Bestimmung der Alkalinität.

Die Bestimmungen selbst führt man nach den unter „Potasche“ angeführten Methoden aus; beträgt der Gehalt an schwefelsaurem Kali über 10 % und kommt es bei der Analyse auf einen hohen Grad von Genauigkeit

an, so wird das Kali in der sub „Sulfat“ beschriebenen Weise nach vorherigem Ausfällen der Schwefelsäure mit Chlorbarium bestimmt.

Wasser und eventl. Rückstand bestimmt man wie im Stassfurter Chlorkalium.

(Das Schlempekohlenchlorkalium enthält oft nicht unbedeutende Mengen Blutlaugensalz, welches sich beim Eindampfen mit Salzsäure — bei der Kalibestimmung — als Berlinerblau abscheidet, man hat letzteres vor dem Filtriren des Platinniederschlages durch vorsichtiges Abschlämmen mit Alkohol zu beseitigen.)

B. Kalisulfat.

I. Aus Stassfurter Chlorkalium.

Die alltäglich wiederkehrenden Bestimmungen von Chlorkalium und freier Säure werden in derselben Weise ausgeführt, wie im Natronsulfat. Da man aus dem Gehalt an beiden Körpern wegen des noch als Verunreinigung auftretenden schwefelsauren Natrons auf die Güte des Kalisulfates nicht schliessen kann, machen sich Bestimmungen des schwefelsauren Natrons und, da dasselbe nur indirect bestimmt werden kann, vollständige Analysen oft nothwendig. Man verfährt dabei folgendermaassen:

1. Gesammt-Kali. Man bringt 10 g Sulfat in einen 500 ccm-Kolben, kocht mit ca. 200 ccm Wasser, wobei sich das Eisen als Oxyd abscheidet, füllt zur Marke auf und filtrirt. Vom Filtrat pipettirt man 50 ccm in einen 250 ccm-Kolben ab, setzt ca. 10 ccm conc. Salzsäure und 100 ccm Wasser zu und erhitzt zum Kochen. Zu der siedenden Flüssigkeit tröpfelt man so lange Chlorbariumlösung (1 : 10), bis auf weiteren Zusatz davon eine nur noch schwache Trübung entsteht, d. h. bis ein nur noch kleiner Theil der Schwefelsäure ungefällt ist. Nach jedesmaligem Zusatz einer neuen Portion Chlorbarium lässt man den Niederschlag sich absetzen; in der darüberstehenden klaren Flüssigkeit kann man mit ziemlicher Schärfe erkennen, wann man mit dem Zufügen von Chlorbarium inne zu halten hat. Hat man einmal den richtigen Zeitpunkt überschritten, so setzt man je nach der Menge des überschüssigen Chlorbariums mehr oder weniger verdünnte Schwefelsäure zu und beginnt die Operation von Neuem oder man fällt frische 50 ccm Sulfatlösung; letzterem ist, wenn der Ueberschuss an Chlorbarium ein einigermaassen bedeutender ist, entschieden der Vorzug zu geben, da der schwefelsaure Baryt stets geringe Mengen von Chlorkalium mit sich niederreisst und mit der Menge desselben auch die Unrichtigkeit des Resultates wächst. Ist die Fällung beendet, so füllt man nach dem Erkalten der Flüssigkeit den 250 ccm-Kolben bis zur Marke mit Wasser, schüttelt um und filtrirt. Vom Filtrat dampft man 50 ccm (entspr. 0,2 g Sul-

fat) zur Trockne, nimmt mit heissem Wasser auf, versetzt mit Platinchlorid und wägt schliesslich das Kali als Kaliumplatinchlorid. — Man kann auch das Platinchlorid zusetzen, ohne vorher eingedampft zu haben, erhält dann aber einen feinkörnigeren, beim Auswaschen schwieriger zu handhabenden Niederschlag. —

2. Die Gesammt-Schwefelsäure bestimmt man in 50 ccm (entspr. 1 g Sulfat) durch Ausfällen mit Chlorbarium. Nach Zusatz von ca. 10 ccm Salzsäure verdünnt man mit etwa 50 ccm Wasser, erhitzt zum Kochen, nimmt das Becherglas, in dem man die Fällung vornimmt, vom Feuer weg, fügt Chlorbarium in mässigem Ueberschuss zu — je mehr man Chlorbarium anwendet, um so schwieriger setzt sich der Niederschlag ab — und erhitzt nochmals unter beständigem Umrühren bis zum ersten Aufwallen. Der Niederschlag setzt sich alsdann sehr rasch und vollständig zu Boden.

3. Freie Säure und Chlorkalium bestimmt man, wie angegeben und verwendet zu jeder Bestimmung je 50 ccm (entspr. 1 g Sulfat).

4. Feuchtigkeit und Rückstand ermittelt man wie im Natronsulfat.

5. Das gefundene Chlor berechnet man auf Chlorkalium, subtrahirt die aequivalente Menge Kali von der gefundenen Gesammtmenge und rechnet den hierbei bleibenden Rest auf schwefelsaures Kali um. Die Summe der freien und der im gefundenen schwefelsauren Kali enthaltenen Schwefelsäure subtrahirt man von der durch Ausfällen mit Chlorbarium bestimmten und findet dadurch die an Natron gebundene, mit andern Worten das schwefelsaure Natron.

II. Aus Schlempekohle.

Das aus Schlempekohle dargestellte Kalisulfat enthält keine freie Säure, sondern an deren Stelle oft kohlensaures Kali und kohlensaures Natron. Man bestimmt in demselben Kali und Schwefelsäure in gleicher Weise, wie im sauren Sulfat. Die Alkalinität bestimmt man durch Kochen mit einem Ueberschuss von $^1/_2$ Normal-Schwefelsäure und Zurücktitriren der nicht neutralisirten Säure mit $^1/_2$ Normal-Natron; man wendet dazu 50 ccm Sulfatlösung (= 1 g Sulfat) an. Das Chlor wird in 50 ccm Lösung durch Titriren mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung bestimmt; bei Anwesenheit von grösseren Mengen Kalium- und Natriumcarbonat kocht man vorher mit der gleichen Menge $^1/_2$ Normal-Schwefelsäure, welche man bei der Festsetzung der Alkalinität zum Neutralisiren gebraucht hat; beträgt der Gehalt an kohlensauren Alkalien unter 3 bis 4 %, so kann man ohne vorhergegangene Neutralisation direct titriren. — Die gefundene Schwefelsäure sowohl, wie das Chlor berechnet man auf die entsprechenden Kalisalze,

das in denselben enthaltene Kali subtrahirt man von dem gefundenen Gesammtkali und rechnet den Rest auf kohlensaures Kali um; die Differenz des letzteren und der Gesammt-Alkalinität ergiebt den Gehalt an kohlensaurem Natron.

C. Potaschschmelzen.

Einen Anhaltepunkt für die Güte der Potaschschmelzen bildet neben der Prüfung auf Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali

1. Die Bestimmung der Gesammt-Alkalinität; sie wird täglich mehrere Male ausgeführt. Man digerirt zu dem Zweck 10 g Schmelze mit ca. 300 ccm 30° warmen Wassers in einem 500 ccm-Kolben $^1/_2$ Stunde lang, füllt zur Marke auf, filtrirt und bestimmt in 50 ccm des Filtrats die Alkalinität durch Kochen mit einer abgemessenen Menge $^1/_2$ Normal-Schwefelsäure und Zurücktitriren mit $^1/_2$ Normal-Natron. Die gefundene Alkalinität drückt man in Procenten kohlensauren Kali aus.

2. Schwefelkalium und schwefelsaures Kali bestimmt man auf dieselbe Weise, wie die entsprechenden Natriumverbindungen in der Rohsoda (S. 162) und verwendet man zu jeder Bestimmung 50 ccm des Filtrates (= 1 g Schmelze).

3. Behufs der seltner auszuführenden Bestimmung des wasserlöslichen Kali kocht man weitere 50 ccm in einem 250 ccm-Kolben mit Salzsäure, um die Schwefelwasserstoff-, schwefligsauren Verbindungen etc. zu zerstören, lässt, wenn die entweichenden Dämpfe nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechen, erkalten, fällt zur Marke auf, filtrirt, dampft vom Filtrat 50 ccm zur Trockne, nimmt den Verdampfrückstand mit Wasser auf, setzt Platinchlorid im Ueberschuss zu und wägt das Kali als Kaliumplatinchlorid.

4. Zur Bestimmung des Gesammt-Kali kocht man in einem 500 ccm-Kolben 10 g Schmelze mit verdünnter Salzsäure bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruchs, filtrirt nach dem Auffüllen zur Marke ab und verdampft vom Filtrat 10 ccm (entspr. 0,2 g Schmelze) zur Trockne, unter nachherigem Zusatz von Platinchlorid.

D. Potasche.

Nur in seltenen Fällen interessirt den Potaschfabrikanten der Gehalt an Chlorkalium und schwefelsaurem Kali allein; von wenigstens gleich grossem Interesse ist gewöhnlich der Sodagehalt und da dieser, wie im Sulfat das schwefelsaure Natron, nur indirect festgestellt werden kann, gehören vollständige Analysen zu den alltäglich wiederkehrenden Arbeiten und umfassen dieselben gewöhnlich die Bestimmungen von kohlensaurem

und schwefelsaurem Kali, Chlorkalium, kohlensaurem Natron, Wasser und Unlöslichem. Phosphorsaures und kieselsaures Kali vernächlässigt man gewöhnlich; man bestimmt es nur ausnahmsweise, namentlich in den aus Schlempekohle dargestellten Potaschen. Bei den Betriebsanalysen fasst man Wasser und Rückstand gewöhnlich zusammen und giebt dafür die Differenz von 100 und der Summe der gefundenen Procente an. Angenommen, es seien alle genannten Körper zu bestimmen, so verfährt man folgendermaassen.

Man bringt 10 g fein gepulverte Potasche auf die bei Chlorkalium angegebene Art und Weise in einen 500 ccm-Kolben, welcher zum vierten Theil mit kaltem Wasser angefüllt ist, schwenkt, um ein Zusammenbacken der Potasche zu vermeiden, unmittelbar nach dem Einbringen bis zum Gelöstsein um, füllt zur Marke auf und filtrirt. Vom Filtrat werden

1. 50 ccm mit Salzsäure angesäuert, zum Kochen erhitzt, nachdem alle Kohlensäure ausgetrieben ist, mit Chlorbarium gefällt und im Kochen so lange erhalten, bis sich nach dem Entfernen von der Flamme der schwefelsaure Baryt rasch und vollständig absetzt. Nach dem Filtriren und Auswaschen presst man das Filter behutsam zwischen Filtrirpapier ab und bringt es ungetrocknet in einen Platintiegel, worin es Anfangs mit kleiner Flamme getrocknet und dann im schiefliegenden Tiegel verbrannt wird. Aus dem gefundenen schwefelsauren Baryt wird durch Umrechnen auf schwefelsaures Kali der Gehalt des letzteren gefunden.

2. Zu 50 ccm setzt man 6—7 ccm Salpetersäure, dargestellt durch Verdünnen von 200 ccm Säure von 1,2 spec. Gew. mit 800 ccm Wasser, fügt einige Tropfen chromsaures Kali zu und titrirt das Chlor mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung. Die verbrauchten ccm rechnet man auf Chlorkalium um.

3. 10 ccm werden in einer Porzellanschale mit Salzsäure zur Trockne gedampft, der Verdampfungsrückstand mit Wasser aufgenommen, mit Platinchlorid versetzt und das Kaliumplatinchlorid nach der bei Chlorkalium angegebenen Methode bestimmt. Aus der Menge desselben berechnet man das Gesammtkali als kohlensaures Kali.

4. 50 ccm werden nach Zusatz einiger Tropfen Lackmustinctur mit 30 ccm $^1/_2$ Normal-Schwefelsäure versetzt, 5—10 Minuten lang gekocht und die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure mit $^1/_2$ Normal-Natron zurücktitrirt. Die gefundene Alkalinität wird auf kohlensaures Kali berechnet.

5. 10 g Potasche werden in ca. 50 ccm kochenden Wassers gelöst, die Lösung durch ein bei 130° getrocknetes Filter filtrirt und mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen. Das Filter mit dem Rückstand wird durch behutsames Abpressen zwischen Filtrirpapier von dem grössten Theil der anhängenden Flüssigkeit befreit, bei 130° getrocknet und aus dem Mehrgewicht der Gehalt an Unlöslichem berechnet.

Im Filtrat scheidet man die Kieselsäure ab durch Eindampfen mit Salzsäure und Erhitzen des Rückstandes im Trockenschrank bis zum Verschwinden der sauren Gase; nach dem Aufnehmen mit heissem Wasser filtrirt man und wägt nach dem Trocknen und Verbrennen des Filters die Kieselsäure als solche; sie wird auf neutrales kieselsaures Kali berechnet.

Das Filtrat von der abgeschiedenen Kieselsäure macht man schwach ammoniakalisch, versetzt mit Magnesiamixtur, lässt einige Stunden stehen, bis sich der Niederschlag von phosphorsaurem Ammoniak-Magnesia klar abgesetzt hat, filtrirt und wägt die pyrophosphorsaure Magnesia. Durch Umrechnung findet man den Gehalt an dreibasisch phosphorsaurem Kali.

Subtrahirt man von dem gefundenen auf kohlensaures Kali berechneten Gesammtkali die den gefundenen Mengen schwefelsauren, kieselsauren, phosphorsauren Kalis und Chlorkaliums aequivalente Menge kohlensaures Kali, so erhält man das in der Potasche wirklich enthaltene kohlensaure Kali. Dasselbe wird von der gefundenen Alkalinität subtrahirt und der bleibende Rest von kohlensaurem Kali auf kohlensaures Natron umgerechnet.

6. Der Wassergehalt wird durch Glühen von 5 g Potasche in einem Platintiegel ermittelt.

E. Schmelzrückstand.

1. Zur Ermittlung des Gesammt-Kalis bringt man 10 g Rückstand in einen 500 ccm-Kolben, setzt so lange verdünnte Salzsäure zu, bis ein Aufbrausen nicht mehr erfolgt, verjagt den Schwefelwasserstoff durch Kochen und oxydirt die Eisenoxydulsalze mit einigen Tropfen Salpetersäure. Alsdann fällt man im Kolben mit Ammoniak das Eisen aus, lässt erkalten, füllt zur Marke auf, filtrirt und fällt vom Filtrat 100 ccm mit oxalsaurem Ammon. Das Filtrat hiervon dampft man in einer geräumigen Platinschale (80—100 mm Durchm.) zur Trockne, trocknet den Verdampfrückstand scharf und verjagt die Ammonsalze durch schwaches Glühen (bis das zurückbleibende KCl + Na Cl eben anfängt zu schmelzen). Den Glührückstand nimmt man mit Wasser auf, setzt einige Tropfen Ammoniak zu, filtrirt, dampft das Filtrat abermals zur Trockne und löst nach nochmaligem Glühen in Wasser; es muss eine klare Lösung entstehen; ist dies nicht der Fall, so filtrirt man das Unlösliche ab. Die klare Flüssigkeit dampft man mit Platinchlorid zur Trockne und wägt das Kali als Kaliumplatinchlorid.

2. Zur Bestimmung des wasserlöslichen Kalis kocht man anstatt mit Salzsäure mit Wasser aus, kocht vom Filtrat 100 ccm mit Salzsäure, fällt nachdem man amoniakalisch gemacht hat, mit oxalsaurem Ammon und verfährt im Uebrigen wie bei der Bestimmung des Gesammt-Kalis.

F. Potaschlauge.

Man bestimmt das spec. Gewicht mittelst Beaumé-Aräometers und bringt 10 ccm oder bei genaueren Analysen eine dem entsprechend abgewogene Menge Potaschlauge in einen 500 ccm-Kolben, füllt zur Marke auf und verwendet je 50 ccm zu den Bestimmungen von Chlorkalium, schwefelsaurem Kali, Schwefelkalium, Gesammt-Kali und Gesammt-Titer; die Bestimmungen selbst führt man wie in den Schmelzen aus.

Zur Bestimmung des Aetzkali fällt man 50 ccm (= 1 ccm Lauge) in einem $^1/_4$ l-Kolben heiss mit Chlorbarium, füllt nach beendeter Fällung mit Wasser zur Marke auf, schüttelt um, verstopft den Kolben und lässt so lange stehen, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat. Dann pipettirt man von der klaren überstehenden Lösung 50 ccm ab und titrirt möglichst rasch nach Zusatz einiger Tropfen Lackmus mit $^1/_2$ Normal-Schwefelsäure bis zur rothen Färbung. Aus den verbrauchten ccm berechnet man den Gehalt an Kalihydrat.

Das unterschwefligsaure Kali bestimmt man in der Weise, dass man 10 ccm Lauge in einem $^1/_4$ l Kolben mit essigsaurem Zink fällt, nach beendeter Fällung mit Wasser zur Marke auffüllt, filtrirt und vom Filtrat 50 ccm mit $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung titrirt.

Zur Bestimmung von Ferrocyankalium säuert man 50 ccm Lauge mit Salzsäure an und titrirt mit $^1/_{10}$ Normal-Kupferlösung; man lässt so lange Kupferlösung zufliessen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Eisenchlorid keine Bläuung mehr zeigt.

Die dem gefundenen Aetzkali, Chlorkalium, schwefels. Kali, Schwefelkalium (unterschwefligs. Kali) aequivalente Menge Kali subtrahirt man von dem gefundenen Gesammtkali und berechnet den Rest auf kohlensaures Kali; den Titer von Schwefelkalium, (unterschwefligs. Kali) Aetzkali, kohlens. Kali subtrahirt man von dem bestimmten Gesammt-Titer und berechnet den Rest auf kohlensaures Natron.

X. Kalisalpeter.

(Von demselben Verfasser.)

Die Prüfung des Kalisalpeters erstreckt sich fast ausschliesslich auf die Festsetzung des Chlornatriumgehaltes: man wägt 10 g Salpeter ab, löst sie in ca. 50 ccm heissen Wassers, lässt erkalten und titrirt nach Zusatz einiger Tropfen chroms. Kalis mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung.

Hin und wieder wird noch Fett, (dasselbe geräth zuweilen beim Trocknen in den Salpeter), Wasser und der in Wasser unlösliche Rückstand bestimmt: letzterer auf dieselbe Weise wie in Potasche, Chlorkalium etc., das Wasser durch Erhitzen von 10 g Salpeter im Platintiegel bis zum angehenden Schmelzen und das Fett durch Extrahiren mit Aether, Filtration und Verdampfung zur Trockne in einer Glasschale. Handelt es sich um eine genaue Analyse, so verfährt man nach Fresenius, Quant. Anal. Bd. II § 226 und nach S. 183 dieses Buches.

Die Analysen der bei der Zersetzung des Chlorkaliums mit Chilisalpeter auftretenden Salpeterlaugen werden wie folgt, ausgeführt:

Man wägt 25—30 g Lauge ab, bringt sie in einen $^1/_2$ l-Kolben und füllt zur Marke auf. Von den 500 ccm dampft man 10 ccm fünf bis sechs Mal mit conc. Salzsäure im Dampfbad zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, setzt Platinchlorid zu und wägt das Kali als Kaliumplatinchlorid.

Weitere 50 ccm dampft man ebenfalls mit Salzsäure mehrmals zur Trockne, den Verdampfrückstand löst man in heissem Wasser und fällt in der Lösung nach Zusatz von Salzsäure die Schwefelsäure mit Chlorbarium.

In 10 ccm bestimmt man das Chlor durch Titriren mit Silberlösung.

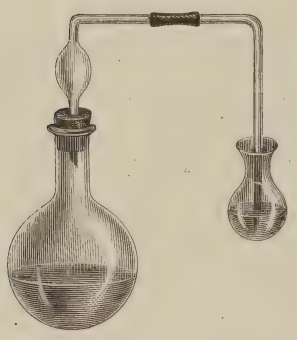
In 2—3 ccm endlich bestimmt man die Salpetersäure mit dem Lunge'schen Nitrometer (S. 80, 135 u. 184).

Die gefundene Salpetersäure sowohl, wie das gefundene Kali rechnet man zunächst auf KNO_3 in Procenten um: ist die aus der Salpetersäure berechnete Menge grösser, als die aus der Kali berechnete, so enthält die Lauge die der gefundenen Differenz aequivalente Menge Natronsalpeter. Sind die beiden berechneten Mengen gleich gross, so enthält die Lauge keinen Natronsalpeter, in beiden Fällen sind Chlor und Schwefelsäure als Natronsalze in der Lauge zugegen. Ist die aus dem Kali berechnete Menge KNo_3 grösser, als die aus der Salpetersäure berechnete, so ist das

Plus von KNo_3 auf KCl umzurechnen; die letzterem aequivalente Menge Chlornatrium ist von dem aus dem gefundenen Chlor berechneten zu subtrahiren; der Rest ist das in der Lauge enthaltene Chlornatrium. In dem als Abfallproduct auftretenden Kochsalz werden Kalisalpeter und Chlorkalium bestimmt und zwar auf folgende Weise:

Man digerirt 100 g Abfallsalz auf dem Dampfbad längere Zeit mit ca. 100 ccm Wasser und filtrirt die Lösung unter 4 bis 5 maligem Nachspülen in einen ca. $^1/_2$ l fassenden Kolben; man kann alsdann annehmen, dass aller Salpeter in der Lösung enthalten ist, zumal da der Gehalt in der Regel unter 0,5 % des Abfallsalzes beträgt. In die Lösung trägt man 25—30 g salpeterfreies Aetznatron und 15—20 g Zinkstaub ein, verschliesst den Kolben mit einem durchbohrten Kautschukstopfen, in dessen Durchbohrung ein rechtwinklig gebogenes Kugelrohr eingesetzt ist; das freie Ende des Kugelrohrs verbindet man mittelst Gummischlauch mit einem zweiten gebogenen Glasrohr und lässt dessen verticalen Schenkel in in einem Kölbchen befindliche $^1/_2$ Normal-Schwefelsäure tauchen. Durch Einwirkung des Aetznatrons auf das Zink entwickelt sich langsam Wasserstoff, welcher die Salpetersäure des Salpeters zu Ammoniak reducirt; man lässt die Entwicklung 12 bis 24 Stunden gehen, destillirt alsdann das freie Ammoniak ab, lässt es von der vorgelegten Schwefelsäure absorbiren und titrirt nach beendigter Destillation die unverbrauchte Schwefelsäure mit $^1/_2$ Normal-Natron. Die gefundene Salpetersäure berechnet man auf salpetersaures Kali.

Fig. 34.



Das Gesammt-Kali bestimmt man wie in der Potasche, nur lässt man den Platinniederschlag unter öfterem Anhauchen mehrere Stunden stehen, damit das Natriumplatinchlorid genügend Wasser anzieht und sich beim späteren Behandeln mit Alkohol (wenn nöthig unter gelindem Erwärmen auf dem Dampfbad) leicht löst. Von dem gefundenen Gesammt-Kali zieht man die dem gefundenen salpetersauren Kali aequivalente Menge ab und berechnet den Rest auf Chlorkalium.

Schlempekohle.

(Von demselben Verfasser.)

Die calcinirte Schlempekohle, wie sie aus den Spiritusbrennereien bezogen und in den Potaschfabriken einem Auslaugeprocess unterworfen wird, wird im Allgemeinen analog der Potasche untersucht; nur löst man nicht kalt, sondern kocht mit ca. 200 ccm Wasser $^1/_4$ Stunde lang. Bei der Titerbestimmung wendet man natürlich weniger Schwefelsäure an, ebenso bei der Chlorbestimmung weniger Salpetersäure.

Die Beschreibung des aus Schlempekohle dargestellten Kalisulfats und Chlorkaliums sind bereits unter „Sulfat“ und „Chlorkalium“ gegeben worden.

XI. Explosivstoffe.

Von

Dr. Böckmann.

I. Das Schiesspulver.[1])

A. Prüfung der Rohmaterialien.

1. Der Salpeter. Die Prüfung des käuflichen Salpeters wurde bereits S. 203 besprochen. Derselbe wird in den Pulverfabriken durch Umkrystallisiren „geläutert". Mit dem geläuterten Salpeter stellt man folgende Proben an.

a) Prüfung auf salpetersaures Natron. Einige Gramm geläuterter Salpeter werden scharf getrocknet und gepulvert und hiervon 5 g auf einem Uhrglas abgewogen. Ebenso wägt man 5 g reinen Normalsalpeter ab und stellt beide Uhrgläser unter eine Glasglocke neben einer mit Wasser gefüllten Porzellanschale. Nach 24 Stunden wägt man beide Uhrgläser abermals. War salpetersaures Natron im zu prüfenden Salpeter vorhanden, so wird das ihn enthaltende Uhrglas im Vergleich zum anderen Uhrglas eine entschiedene Gewichtszunahme zeigen. Oder man prüft spektralanalytisch auf Natrium.

b) Prüfung auf in Wasser Unlösliches. Etwa 20 g Salpeter werden im Becherglase auf dem Dampftrockenschrank gelöst. Es darf sich hierbei keine Spur eines unlöslichen Rückstandes und beim gelinden Erwärmen keine schleimige Haut (herrührend von dem bei der Läuterung zur Abscheidung der organischen Substanzen angewandten Leim) zeigen.

c) Bei der Prüfung mit Chlorbarium, oxalsaurem Ammoniak und salpetersaurem Silber darf keine Trübung, resp. bei Zusatz des letzteren Reagens höchstens ein schwaches Opalisiren eintreten.

2. Der Schwefel. Schwefelblüthen sind wegen ihres Gehaltes an schwefliger Säure und Schwefelsäure nicht zu gebrauchen. Der Stangenschwefel wird in den Pulverfabriken geprüft:

a) auf schweflige Säure und Schwefelsäure. Einige Gramm

---

[1]) Es wird hier nur die chemische Untersuchung berücksichtigt. Die physikalische Prüfung, Pulverproben u. s. w. findet man u. A. in Upmann „das Schiesspulver". Vieweg u. Sohn 1874 u. in des Verfassers „Explosivstoffe", A. Hartleben, Wien 1879 besprochen.

werden fein gepulvert und mit destillirtem Wasser ausgekocht. Blaues Lackmuspapier darf beim Eintauchen in die Flüssigkeit nicht roth gefärbt werden.

b) auf erdigen Rückstand. Etwa 2—3 g feingepulverter Schwefel werden in einem geräumigen Porzellantiegel verbrannt, wobei kein Rückstand bleiben darf.

c) auf Arsen. Hellgelber oder röthlicher Schwefel ist verdächtig. Man kocht etwa 10—20 g feingepulverten Schwefel längere Zeit mit Salpetersäure, decantirt die klare Flüssigkeit, neutralisirt mit kohlensaurem Ammoniak und setzt einige Tropfen Silberlösung hinzu. Es darf hierbei kein gelber Niederschlag entstehen. — Oder man zieht das Schwefelarsen aus 10—20 g feingepulvertem Schwefel mit Ammoniak aus und versetzt mit Salzsäure. Der entstehende gelbe Niederschlag beweist das Vorhandensein von Arsen.

3. Die Kohlen. Da die Pulverfabriken die Kohle selbst herstellen, wird eine regelrechte Prüfung derselben nicht vorgenommen.

Als die tauglichste Kohle zur Schiesspulverfabrikation ist diejenige anzusehen, welche sich am leichtesten entzündet, am raschesten verbrennt und bei der Verbrennung am wenigsten Asche liefert. Um die Kohlen in dieser Beziehung vergleichend zu prüfen, wendet man ein von Proust angegebenes Verfahren an. Man füllt kleine kupferne Röhren von 0,6 dm Länge und 0,6 cm Weite mit einem innigen Gemenge von 4 g Salpeter und 0,8 g Kohle, schüttet obenauf noch etwas Mehlpulver, entzündet das Gemisch und ermittelt die Dauer der Verbrennung und das Gewicht der rückständigen Asche. Zur besseren Orientirung diene nachfolgende Tabelle von Proust.

Gemenge aus 4 g Salpeter und 0,775 g Kohle von	Dauer der Verbrennung in Secunden	Gewicht des Rückstandes in Grammen	Gemenge aus 4 g Salpeter und 0,775 g Kohle von	Dauer der Verbrennung in Secunden	Gewicht des Rückstandes in Grammen
Hanfstängeln	10	0,775	Pimentstängeln	25	2,325
Asphodilstängeln	10	0,775	Maisstroh	25	2,450
Weinreben	12	1,275	Kastanienholz	26	2,325
Kichererbsenstängeln . .	13	1,355	Nussbaumholz	29	2,130
Fichtenholz	17	1,936	Maiskörnern	45	2,774
Faulbaumholz	20	1,550	Steinkohlen, Kok	50	2,900
Spindelbaumholz	21	1,746	Zucker	70	3,100
Haselholz	23	1,936			

Auf Feuchtigkeit, flüchtige Bestandtheile und Asche prüft man ein und dieselbe Menge Kohle (ca. 1—2 g), indem man dieselbe im Platintiegel zuerst bei 100° trocknet, alsdann im bedeckten Tiegel bis zum Erlöschen der Flamme und schliesslich im offenen Tiegel bis zum constanten Gewicht glüht.

Auf beigemengten Sand (welcher bei der Schiesspulverfabrikation

gefährlich werden könnte) prüft man, indem man die Asche in verdünnter Salzsäure löst.

Bekanntlich unterscheidet man die rascher verbrennende, für Jagdpulver verwendete Rothkohle von der für Militärpulver (Gewehr- und Kanonenpulver) gebrauchten Schwarzkohle. Die Rothkohle muss nach Prof. Schwarz auf dem Bruche eine bräunliche Farbe, etwa wie verschossener schwarzer Sammet zeigen, mit schwach leuchtender Flamme brennen und sich in kochender Kalilauge mit brauner Farbe theilweise lösen.

Die Schwarzkohle entspricht in Aussehen und Verhalten der gewöhnlichen Meilerkohle. Wenn man mit der Kohle auf einem rauhen Brett zu schreiben versucht, so schreibt zu wenig gebrannte hart, zu stark gebrannte schwierig. Letztere ist auch leicht zu zerbröckeln.

B. Analyse des Schiesspulvers.

Man verwendet vorher über Schwefelsäure im Exsiccator oder bei 70° im Trockenschranke getrocknetes Schiesspulver und berechnet die Resultate stets nur auf trockene Substanz.

Auf einem vorher bei 100° getrockneten und gewogenen Filter oder auch auf einem Filter, welches durch ein gleich schweres zweites tarirt wurde (S. 23), werden 1—2 g Schiesspulver mit warmem Wasser so lange ausgewaschen, als ein Tropfen des Filtrates auf Platinblech noch einen Rückstand hinterlässt. Das erste, concentrirtere Waschwasser lässt man in eine gewogene Platinschale, das spätere in ein Becherglas laufen. Man verdampft nun die Salpeterlösung und giesst allmählich auch das im Becherglase enthaltene Waschwasser in die Platinschale. Der Rückstand (Salpeter) wird bei 120° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Das Gesammtgewicht von Schwefel und Kohle ergiebt sich aus der Differenz (oder auch indem man das Filter bei höchstens 80° trocknet). Das nasse Filter wird mit Alkohol ausgewaschen, so dass alles Wasser von demselben verdrängt ist, und alsdann mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Letzterer wird wieder mit Alkohol und dieser durch kaltes Wasser verdrängt. Das bei 100° getrocknete Filter ergiebt die Menge vorhandener Kohle, woraus sich durch Differenz der Schwefel berechnen lässt.

Oder man kann auch die Analyse des Schiesspulvers derart ausführen' dass man eine gewisse Menge desselben (wie oben) auf dem Filter zuerst mit Wasser, dann (nach Verdrängung des Wassers mit Alkohol) mit Schwefelkohlenstoff auszieht, die zurückbleibende Kohle ermittelt und auf der anderen Seite den Schwefel direct bestimmt. Der Salpeter ergiebt sich alsdann aus der Differenz und umgeht man also das Eindampfen des Salpeter-Auszuges.

Die directe Schwefelbestimmung führt man nach Gay-Lussac's

Methode aus. 5 g Schiesspulver werden mit 5 g reinen kohlensauren Kali gemengt und zur Mischung 5 g Salpeter und 20 g Chlornatrium gesetzt. Das Ganze wird in einem Mörser innig gemischt und in einem geräumigen Tiegel (nicht zu rasch) erhitzt, bis die Masse weiss geworden ist. Im wässerigen Auszuge der Schmelze wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure gefällt.

Nach Schwarz[1]) führt man die Schwefelbestimmung wie folgt aus. 1 g Pulver wird in einer Silberschale mit einer concentrirten Lösung von 3 g Aetznatron gemischt, zur Trockene verdampft, geschmolzen und nun so lange mit reinem salpetersauren Kali versetzt, bis die Masse rein weiss geworden ist. Die angesäuerte Lösung wird (unter Beobachtung der durch die Anwesenheit der Salpetersäure bedingten Vorsichtsmaassregeln) mit Chlorbarium gefällt.

Anhangsweise sei hier noch erwähnt, dass man beim Schiesspulver drei specifische Gewichte: das cubische, das absolute und das relative unterscheidet. Man hat sich hierbei nur zu vergegenwärtigen, dass das Schiesspulver aus einer grossen Anzahl einzelner Körner besteht, zwischen welchen sich wieder Zwischenräume befinden. Aber auch die einzelnen Körner enthalten Poren. Das cubische Gewicht des Schiesspulvers ist nun das Gewicht der Körner sammt Zwischenräumen und Poren. Das absolute specifische Gewicht ist das Gewicht der Körner allein und das relativ specifische Gewicht ist das Gewicht der Körner ohne Zwischenräume (aber mit den Poren).

Zur Ermittelung des cubischen Gewichtes bedient man sich der bei Soda (S. 173) angegebenen Methode. Ein Becherglas von etwa 140 bis 150 ccm Inhalt wird mit dem Pulver unter mehrmaligem Aufklopfen des Glases gefüllt, abgestrichen und gewogen. Die cubische Dichte ist rund 1,0.

Das absolute specifische Gewicht ermittelt man mit dem Pyknometer, indem man dasselbe mit absolutem Alkohol gefüllt wägt, alsdann eine bekannte Menge Pulver hineinschüttet, mit Alkohol wieder auffüllt und abermals wägt. Der Alkohol füllt hierbei alle Zwischenräume und Poren aus. Die absolute Dichte ist rund gleich 2,0.

Das relative specifische Gewicht. Zur Bestimmung desselben existiren zahllose Methoden, von welchen aber keine vollkommen befriedigt. Zur Erläuterung des Princips seien hier folgende zwei Methoden angegeben.

1. In einen in ccm getheilten Glascylinder schüttet man Lycopodium (Bärlappsamen), merkt sich genau dessen Stand und schüttet es sorgfältig wieder heraus auf einen Bogen Glanzpapier. Auf einem anderen Bogen hat man eine genau abgewogene Menge Pulver. Man schüttet

[1]) Post's Chem.-techn. Analyse S. 556.

nun etwas Pulver in den Cylinder und giebt eine Schicht Lycopodium darauf u. s. w., so dass letzteres die Zwischenräume zwischen den Pulverkörnern möglichst ausfüllt. Aus der abgelesenen Volumenzunahme berechnet man das relative specifische Gewicht.

2. Man überzieht einen Pulverkuchen mit einer sehr dünnen Schicht Collodium oder einer alkoholischen Schellacklösung, ermittelt sein Gewicht (g) und den Gewichtsverlust beim Abwägen in Wasser (v). Die relative Dichte ist $= \frac{g}{v}$

Das relative specifische Gewicht des Schiesspulvers kann rund zu 1,5 angenommen werden.

II. Schiesspulverähnliche Mischungen.[1])

In denselben ist der eine oder der andere Bestandtheil des gewöhnlichen Schiesspulvers durch eine andere Substanz ersetzt. So kann der Kalisalpeter (ganz oder theilweise) ersetzt sein durch Natronsalpeter, salpetersauren Baryt, chlorsaures Kali, pikrinsaures Kali; der Schwefel durch xanthogensaures Kali; die Holzkohle durch Steinkohlen- oder Braunkohlenpulver, Harz, Sägemehl, nitrirten Holzstoff, Gerbstoff, ausgelaugte Lohe, Blutlaugensalz, Zucker u. s. w.

Die qualitative Prüfung auf diese einzelnen Bestandtheile wird in folgender Weise vorgenommen. Man brennt eine geringe Menge des Pulvers ab. Aus der mehr oder weniger heftigen Verpuffung kann man Schlüsse auf die Natur des anwesenden Sauerstoffträgers ziehen. So lässt eine starke, schlagartige Verpuffung chlorsaures Kali vermuthen. Eine gelb gefärbte Flamme deutet auf Natronsalpeter, eine grünlich gefärbte auf Barytsalpeter.

Alsdann werden etwa 50 g des fraglichen Pulvers zuerst mit kalten, dann mit heissem Wasser ausgezogen.

1. Prüfung des Filtrates. In demselben kann im Wesentlichen Kali-, Natron- und Barytsalpeter, chlorsaures Kali, pikrinsaures Kali, xanthogensaures Salz, Gerbsäure, Ferrocyankalium, Zucker vorhanden sein.

a) Ein Theil der Flüssigkeit wird zur Trockene verdampft und der Rückstand auf Platinblech geschmolzen. Tritt hierbei eine Verpuffung ein, so ist eine lösliche organische Substanz (Zucker, Gerbstoff, Ferrocyankalium) vorhanden. Man prüft auf Zucker durch den Geschmack oder indem man einen Theil der Flüssigkeit mit sehr verdünnter Schwefel-

---

[1]) Namen, Zusammensetzung und Eigenschaften der verschiedenen schiesspulverähnlichen Mischungen siehe in des Verf. „Explosivstoffe“, Wien, A. Hartleben.

säure in einem Reagensrohre im Salzbade etwa 1 Stunde erhitzt und alsdann mit Fehling'scher Lösung schwach erwärmt. Gerbstoff weist man durch den schwarzblauen Niederschlag mit Eisensalzen, Ferrocyankalium durch die Bildung von Berlinerblau bei Zusatz von Eisenchlorid nach.

Die Beobachtung des auf Platinblech schmelzenden Rückstandes des Filtrates giebt aber auch noch andere Fingerzeige. So wird man chlorsaures Kali an dem schäumenden Schmelzen, Barytsalpeter an dem schwierigen Schmelzen erkennen können.

b) In aliquoten Theilen des Filtrates prüft man auf Kalisalpeter mit Platinchlorid, auf Barytsalpeter mit Schwefelsäure, auf chlorsaues Kali durch Eindampfen und Zusatz von etwas conc. Schwefelsäure (grüngelbe Dämpfe), auf pikrinsaures Kali durch den bittern Geschmack und durch die intensive Gelbfärbung von eingehängter Seide oder Wolle (ohne Beize), sowie durch die Rothfärbung (Bildung von isopurpursaurem Kali) bei Zusatz von Cyankalium. Bei Gegenwart von Xanthogensäure muss der geglühte Rückstand Schwefelsäurereaction zeigen. Man erkennt die Xanthogensäure an dem gelben Niederschlag mit Kupfersalzen. — Bei Gegenwart von Natronsalpeter prüfe man auch auf kohlensaures und schwefelsaures Natron, welche beide Substanzen zur Verminderung der hygroskopischen Eigenschaft des Natronsalpeters derartigen Pulversurrogaten zugesetzt sein können.

2. Prüfung des Rückstandes. Substanzen, wie Lohe, Holzmehl, Steinkohle, werden sich leicht durch das Mikroskop erkennen lassen.

Einen Theil des Rückstandes verbrennt man auf Platinblech. Holzkohle (und Kienruss) verbrennt hierbei leichter als Stein- oder Braunkohle. Am besonders raschen Verbrennen des Rückstandes wird man nitrirten Holzstoff erkennen. Harz weist man nach, indem man den Rückstand mit warmem Alkohol auszieht.

Holzkohle und Steinkohle lassen sich, wenn sie gleichzeitig vorkommen, durch Schlämmen trennen, wobei die specifisch schwerere Steinkohle zurückbleibt.

Ein regelrechter Gang für die quantitative Analyse der schiesspulverähnlichen Mischungen existirt nicht. Viele der in ihnen vorkommenden Stoffe wird man überhaupt nur annähernd bestimmen können. Man muss sich desshalb begnügen, zunächst die Pulvermischung zu trocknen, alsdann mit Wasser auszuziehen und den Gesammttrockenrückstand des in Wasser Löslichen zu bestimmen. Substanzen, wie Kali, Baryt, Salpetersäure, Schwefelsäure, Zucker, Schwefel bestimmt man nach bekannten Methoden; Ferrocyankalium bestimmt man durch Glühen des gebildeten Berlinerblau und Wägen des Eisenoxyds. Die Xanthogensäure fällt man als Kupfersalz aus essigsaurer Lösung.

III. Nitroglycerinhaltige Sprengstoffe.

Man unterscheidet zweierlei Arten von Dynamiten, solche mit chemisch unwirksamem Aufsaugestoff (wie Kieselguhrdynamit) und solche mit chemisch wirksamem Aufsaugestoff (wie Sprenggelatine und Gelatinedynamit). In allen Fällen wird es sich bei der Untersuchung der Dynamite um die quantitative Bestimmung des Nitroglycerins in erster Linie handeln. Will man nebenbei noch die verschiedenen Aufsaugestoffe (wie Barytsalpeter, Holzkohle, Kieselguhr, Steinkohle, Natronsalpeter, Sägemehl) näher zu prüfen, so kann dies an der Hand der bei den schiesspulverähnlichen Mischungen gegebenen Andeutungen geschehen.

1. Den Nitroglyceringehalt der Dynamite[1]) bestimmt man im Lunge'schen Nitrometer für Säuren (S. 80) oder für Salpeter (S. 184), indem man den Dynamit mit wasserfreiem Aether im Soxhlet'schen Apparat auszieht und den Auszug verdunstet. Das den Verdunstungsrückstand enthaltende Kölbchen wird gewogen und die nöthige Menge Nitroglycerin (höchstens 0,12 g im Nitrometer für Säuren, nicht unter 0,3 g und nicht über 0,35 g im Nitrometer für Salpeter) in den Becher des Nitrometers getropft und zurückgewogen. Hat man zu wenig genommen, so giebt man noch etwas zu; hat man aber schon zu viel eingetropft, so dass das beim Schütteln entwickelte Stickoxyd nicht Raum genug haben würde, so hilft man sich dadurch, dass man ein kleines Röllchen Filtrirpapier abwägt, etwas Nitroglycerin aus dem Becher des Nitrometers damit aufsaugt und durch eine zweite Wägung des Röllchens die entnommene Menge feststellt. Hierauf giesst man etwa 2 ccm concentrirte reine Schwefelsäure in den Becher, saugt diese mit dem Nitroglycerin ein und spült zuerst mit 2, dann mit 1 ccm Säure nach, worauf wie gewöhnlich geschüttelt wird. Man lässt hierauf $^1/_4$ Stunde stehen, bevor man abliest.

2. Analyse von Sprenggelatine. Dieselbe enthält bekanntlich ausser Nitroglycerin nur Nitrocellulose. Man kann sie desshalb auch, ohne vorheriges Ausziehen mit Aether, direct im Becher des Nitrometers mit Schwefelsäure auflösen. Man erfährt so den Gesammtstickstoff der Sprenggelatine. In einer anderen Gewichtsmenge zieht man das Nitroglycerin mit wasserfreiem Aether aus und behandelt den Verdunstungsrückstand ebenfalls im Nitrometer. Durch Differenz ergiebt sich hieraus der Stickstoff der Nitrocellulose.

3. Analyse von salpeterhaltigen Dynamiten. In diesem Falle ist natürlich die vorherige Extraction mit Aether unbedingt nothwendig, falls man im Nitrometer prüft. Den sogenannten Trauzl'schen Dynamit (Nitroglycerin, Cellulose und Salpeter) analysirt Lunge wie folgt. Etwa

[1]) Lunge, Dingl. pol. Journ. **245**, 172.

10 g werden 24 Stunden im Exsiccator stehen gelassen. Durch Rückwägen erfährt man die Feuchtigkeit. Hierauf extrahirt man mit Aether, was am besten geht, wenn man die Substanz in eine cylindrische Düte von Filtrirpapier bringt, die man nach der Extraction herausnimmt, zufaltet und bis zum Verdunsten alles Aethers vor dem Wägen liegen lässt. Vom Verdunstungsrückstand des ätherischen Auszuges wird eine kleine Menge im Nitrometer analysirt und das Rein-Nitroglycerin daraus berechnet. (Man nimmt am besten das Mittel aus zwei Bestimmungen.) Der oben erhaltene Rückstand wird im cylinderförmigen Filter selbst in einem dazu passenden Scheidetrichter mit heissem Wasser so lange gewaschen, als das Waschwasser noch Salpeterreaction giebt. Der nunmehr verbleibende Rückstand (Cellulose, zuweilen mit 1—2% Nitrocellulose) wird zuerst einige Stunden bei 70—80°, dann mindestens 24 Stunden im Exsiccator getrocknet und gewogen.

XII. Handelsdünger.

Von

Dr. E. Scheele.

Chem. Dirigenten der Ohlendorff'schen Düngerfabrik zu Emmerich a./Rh.

Allgemeine Untersuchungsmethoden der Handelsdünger.

1. Die Stickstoffbestimmung.

a) Methode Will-Varrentrapp-Péligot. Dieselbe ist überall da zulässig, wo in den Handelsdüngern der Stickstoff nur in Form von Ammoniak- und organischen Verbindungen vorhanden ist. Enthält die Substanz bis ungefähr 1% Stickstoff in Form von Salpetersäure, so sind besondere Vorsichtsmaassregeln nothwendig; bei höherem Gehalte an Salpetersäure verliert die Methode an Genauigkeit.

Ausführung. Ein 35 cm langes, 12 mm weites, an einem Ende in eine schief aufwärts gebogene Spitze ausgezogenes Rohr, von schwer schmelzbarem Glase, wird etwa 4 cm weit mit feinkörnigem Natronkalk (Aetzkalk mit Natronlauge gelöscht) beschickt. Hierauf wird in einem Porzellanmörser die Substanz mit Natronkalk innig gemischt, unter Vermeidung starken Druckes und diese Mischung ebenfalls in das Rohr gebracht. Der Mörser und aufgesetzte Trichter werden nun mit Natronkalk sorgfältig nachgespült und endlich noch eine Schicht Natronkalk so weit vorgelegt, dass noch ein freier Raum von etwa 4 cm Röhrenlänge übrig bleibt. Die Schicht reinen Natronkalkes soll wenigstens 10 cm betragen. Das Ganze wird durch einen Pfropfen aus reinem geglühten Asbest locker verschlossen und nun das Rohr zur Bildung eines Canals gelinde aufgeklopft. Der Verschluss der Röhre bildet ein luftdicht schliessender Gummistopfen, welcher in seiner Durchbohrung den Will-Varrentrapp'schen Kugelapparat, oder den Péligot'schen Apparat als Vorlage trägt. Auch die Volhard'sche Vorlage, eine Combination des Will'schen Apparates mit dem Erlemeyer'schen Kölbchen ist sehr empfehlenswerth[1]).

Die Röhre wird jetzt in den Verbrennungsofen gelegt, zunächst der vordere Theil, der mit reinem Natronkalk beschickt wurde, erhitzt, bis zum lebhaften Glühen und alsdann langsam fortschreitend die ganze Röhre. Auf diese Weise gelingt es, den Gang der Verbrennung so zu leiten, dass fortwährend Gasentwickelung stattfindet. Hat die Gasentwickelung eben

[1]) Fresenius, Zeitschr. analyt. Chem. 14, 332.

aufgehört und beginnt die Säure in der Vorlage zurückzusteigen, so löscht man die Gasflamme aus, kneipt die Spitze der Verbrennungsröhre ab und saugt entweder direct oder mit Hilfe eines an die Vorlage angesetzten Aspirators etwa das 10fache Volumen der Verbrennungsröhre atmosphärische Luft durch, um alles in dem Rohr noch vorhandene Ammoniak in die Säure zu leiten.

Der Apparat wird nunmehr auseinander genommen, die Vorlage mit destillirtem Wasser ausgespült, der Inhalt der letzeren mit einigen Tropfen Lackmus, Corallin oder Cochenilletinctur versetzt und mit Natronlauge, resp. Barythydrat bis zum Eintritt der Endreaction titrirt. — Erfordernisse für die exacte Ausführung einer Analyse nach dieser Methode sind folgende:

1. Der Natronkalk[1]) muss rein, frei von Stickstoff, resp. Salpetersäureverbindungen sein und darf selbst beim sehr starken Erhitzen nur wenig zusammensintern, nie aber zusammenschmelzen. Um den Natronkalk zu prüfen führt man eine Verbrennung von chemisch reinem Zucker aus, wobei sich bei der vorgelegten Säure keine Absorption von Ammoniak zeigen darf.

2. Das Eintragen der Substanz in das Rohr muss so geschehen, dass bei etwaigem Gehalt an Ammoniakverbindungen, vorher kein Ammoniakverlust eintreten kann. Um dem vorzubeugen mischt man entweder die Substanz im Rohre mit Natronkalk mit Hülfe eines korkzieherartig gewundenen Kupferdrahtes, oder man mischt die Substanz im Mörser mit etwa dem gleichen Gewicht bei 110° entwässerter Oxalsäure oder Zucker und trägt dies Gemisch in kleinen Portionen, schichtenweise mit Natronkalk ins Rohr ein.

3. Die Verbrennung muss gleichmässig mit nicht zu starker Gasentwicklung verlaufen, da sonst ein Theil des Ammoniaks unabsorbirt verloren gehen könnte, auch darf die Temperatur nicht bis zur hellen Rothgluth gesteigert werden, indem hierbei das Ammoniak zerlegt werden kann.

4. Atmosphärische Luft darf erst durchgesaugt werden, wenn das Rohr nicht mehr glüht.

Soll die Péligot'sche Modification des Will-Varrentrapp'schen Verfahrens fabrikmässig ansgeführt werden, wie dies in den Düngerfabriken geschieht, so empfiehlt sich unter Umständen, die gläserne Verbrennungsröhre durch eine eiserne zu ersetzen. Es geschieht dies bei der Anwendung des Thibault'schen[2]) Verfahrens.

Thibault empfiehlt die Anwendung einer schmiedeeisernen Röhre von 20 mm Durchmesser im Lichten und 900 mm Länge. Sie ragt auf jeder Seite 150 mm aus dem Verbrennungsofen. Die vordere, wie die hintere

[1]) Vorzüglichen Natronkalk liefert H. Meyer in Lehrte (Hannover).

[2]) Fresenius Quantit. Analyse 6. Aufl. 2. Bd. 72.

Mündung sind durch Korke mit eingepassten dünnen Glasröhren verschlossen. Im vorderen Theile der Röhre befindet sich eine etwa 35 ccm lange Schicht körnigen Natronkalkes, welche durch auf beiden Seiten eingeschobene Eisendrahtstopfen zusammengehalten wird. Die zu analysirende Substanz wird, mit pulvrigem Natronkalk, gemischt in einem 20 cm langen Nachen von hinten in die Röhre geschoben. Die die vorgeschlagene Säure enthaltende Vorlage ist die gewöhnliche. Man operirt mit diesem Apparat in folgender Weise. Zunächst erhitzt man die noch leere Verbrennungsröhre, um sie zu reinigen, zum Glühen und leitet einen Strom reinen Wasserstoffgases hindurch. Nach dem Abkühlen beschickt man den vorderen Theil mit körnigem Natronkalk, schiebt das Schiffchen mit pulverisirtem Natronkalk von hinten ein und erhitzt das Rohr zum Rothglühen, während man Wasserstoff durchleitet. Man lässt jetzt den hinteren Theil erkalten, zieht das Schiffchen mittelst eines geeigneten Eisendrahtes heraus, nimmt etwas Natronkalk aus dem Schiffchen, mischt die abgewogene Substanz mit dem übrigen und bedeckt dann die im Schiffchen befindliche Mischung mit dem erst herausgenommenen Natronkalk. Man schiebt jetzt das Schiffchen wieder in die Röhre, erhitzt nun auch jenen Theil derselben, wo die Mischung sich befindet, nach und nach zum Glühen, während man einen langsamen Strom Wasserstoffgas durch die Röhre leitet. Nach Beendigung der Operation und nach Entfernung der Vorlage zieht man das Schiffchen heraus, erhitzt die Röhre stärker und leitet einen rascheren Wasserstoffstrom hindurch um die Schicht körnigen Natronkalkes von verdichteten Kohlenwasserstoffen zu befreien. Die Röhre ist sodann zur nächsten Operation wieder vorbereitet und mit einer Anzahl Schiffchen lässt sich somit eine Reihe von Analysen ohne Unterbrechung durchführen.

b) Methode nach Dumas. In eine 70 bis 80 cm lange, 12 bis 14 mm weite hinten rund zugeschmolzene Röhre von schwer schmelzbarem Glase wird eine 12 bis 15 cm lange Schicht reines und trockenes doppelkohlensaures Natron gebracht, darauf lässt man eine 4 cm lange Schicht Kupferoxyd folgen, dann das höchst innige Gemenge der abgewogenen Substanz ($^1/_2$ bis 1 g) mit Kupferoxyd, sodann das zum Nachspülen verwendete, sowie eine Schicht reines Oxyd, und schliesslich ein etwa 15 cm langes spiralförmig gewundenes Kupferdrahtnetz, welches zuvor im Wasserstoffstrom ausgeglüht wurde. Die so gefüllte Röhre verbindet man, nachdem man durch Aufklopfen einen Kanal hergestellt, mit einer Gasleitungsröhre, die in die Quecksilberwanne führt und legt das Ganze in den Verbrennungsofen. Das hinterste Ende der Röhre, etwa bis zu 6 cm wird zuerst zum Glühen erhitzt. Nach Verlauf einiger Zeit prüft man die entweichende Kohlensäure auf ihre Reinheit, indem man Gasblasen in ein mit Kalilauge gefülltes Probirröhrchen treten lässt. Wird sämmtliches Gas absorbirt, so stürzt man einen zu $^2/_3$ mit Quecksilber, $^1/_3$ mit starker

Kalilauge angefüllten, etwa 200 ccm fassenden graduirten Cylinder über die Oeffnung des Leitungsrohres, erhitzt zunächst den vorderen Theil des Rohres und schreitet alsdann — wie bei der Varrentrapp-Will'schen Methode — langsam nach hinten fort. Nachdem schliesslich die aus dem Rest des doppeltkohlensauren Natrons entwickelte Kohlensäure sämmtlichen noch in der Röhre befindlichen Stickstoff in den Cylinder getrieben hat und das Volumen des in letzterem aufgefangenen Gases nach Verlauf einer längeren Zeit auch beim Bewegen des Cylinders nicht mehr abnimmt, also keine freie Kohlensäure mehr vorhanden ist, hebt man mit Hilfe einer in das Quecksilber eingetauchten kleinen Porzellanschale den Cylinder aus der Quecksilberwanne heraus und taucht ihn in ein hohes, mit Wasser gefülltes Glasgefäss. Nach etwa halbstündigem Stehen hat der Cylinder und das von ihm eingeschlossene Gasvolum die Temperatur des ihn umgebenden Wassers angenommen, man hebt denselben, bis das innere Flüssigkeitsniveau mit dem äusseren gleich steht, notirt das Gasvolum, die Temperatur des Wassers, den Barometerstand und berechnet nach folgender Formel das Gewicht des aus der abgewogenen Substanz erhaltenen Stickstoffs. (Oder man benutze die Dietrich'sche Tabelle S. 86 u. 87.)

$$G = \frac{V\,(b-w)}{760\,(1 + 0{,}00367\,t)} \cdot 0{,}0012546.$$

Hierbei ist: G. das gesuchte Gewicht.
V. das abgelesene Volum in Cubikcentimetern,
b. der Barometerstand in Millimetern,
t. die Temperatur des Wassers, resp. Gases,
w. die Spannung des Wasserdampfes für t^0 in Millimetern Quecksilberdruck.

Bezüglich dieser Methode (welche bei sämmtlichen stickstoffhaltigen Körpern anwendbar ist) berücksichtige man, dass es selbst bei langdauerndem Durchströmen von Kohlensäure durch den Apparat nicht gelingt, die dem Kupferoxyd adhärirende atmosphärische Luft vollständig zu entfernen. Bevor man daher zur gültigen Analyse schreitet, führt man mit einer stickstofffreien Substanz einige Verbrennungen aus, bestimmt dadurch — annähernd wenigstens — die Menge des auch bei gänzlicher Abwesenheit von Stickstoff unabsorbirt bleibenden Gasvolumens, das jedoch kaum 1 ccm betragen darf und stellt den gefundenen Fehler bei den Analysen in Rechnung.

c) Bestimmung des als Ammoniak vorhandenen Stickstoffes. 1. Durch Destillation mit Kalilauge. Eine abgewogene, oder in Lösung abgemessene Menge Substanz wird in ein Destillationsgefäss gebracht und eine Vorlage von 20 ccm titrirter Schwefelsäure mit dem Apparate verbunden. Die Kali- oder Natronlauge lässt man aus einer,

durch den Kork des Entwicklungsgefässes gehenden, mit Quetschhahn verschlossenen Pipette zufliessen und destillirt etwa eine Stunde lang bei nicht zu starkem Kochen. Während der Destillation saugt man mit Hilfe eines Aspirators einen schwachen Strom ammoniakfreier atmosphärischer Luft durch den Apparat. Nach Beendigung der Operation wird der Inhalt der Vorlage in gewohnter Weise mit Natronlauge oder Barythydrat titrirt.

2. Die Bestimmung der Phosphorsäure.

Einleitung. In den Handelsdüngern tritt uns die Phosphorsäure in drei verschiedenen Formen entgegen, so zwar, dass wir in dem einen Dünger nur eine Form der Phosphorsäure, in anderen zwei, in vielen Fällen sogar alle drei Formen der Phosphorsäure zu bestimmen haben.

Die Phosphorsäure bildet als dreibasische Säure von der Zusammensetzung H_3PO_4 drei Reihen von Salzen; es haben beispielsweise die Kalksalze folgende Zusammensetzung:

$CaH_4(PO_4)_2$ einbasisch phosphorsaurer Kalk.
$Ca_2H_2(PO_4)_2$ zweibasisch phosphorsaurer Kalk.
$Ca_3(PO_4)_2$ dreibasisch phosphorsaurer Kalk.

Der erstere, der einbasisch phosphorsaure Kalk ist in Wasser löslich und wird seine Phosphorsäure in den Düngemitteln, neben etwa vorhandener freier Phosphorsäure und phosphorsauren Alkalisalzen einfach als lösliche Phosphorsäure bezeichnet und bestimmt.

Die zweibasisch phosphorsauren Salze können in den Düngern, falls nicht schon ursprünglich vorhanden, durch Wechselwirkung von Eisen und Thonerdeverbindungen auf einbasisch phosphorsauren Kalk entstehen. Man bezeichnet diesen Process als das „Zurückgehen“ der Phosphorsäure und bestimmt also bei der Analyse zweibasisch phosphorsauren Kalk, resp. die zurückgegangene Phosphorsäure. Diese Salze sind unlöslich in Wasser, dagegen löslich in einer Auflösung von citronensaurem Ammoniak.

Die dreibasische Phosphorsäure bildet mit Kalk, Thonerde und Eisenoxyd unlösliche Verbindungen, es ist dies die in den natürlichen Phosphaten (Phosphorit, Apathit etc.) vorkommende Modification.

Für die Bestimmung des Werthes der aufgeschlossenen Phosphate (Superphosphate) ist im Allgemeinen der Gehalt an löslicher Phosphorsäure maassgebend, andere Düngemittel, wie beispielsweise der sogenannte praecipitirte phosphorsaure Kalk erleiden ihre Werthbestimmung nach dem Gehalte an zweibasisch phosphorsaurem, citratlöslichem Kalk, wieder andere wie Phosphoritmehl etc. nach dem dreibasisch phosphorsauren Kalk und endlich enthalten die Superphosphate, bei Gegenwart von Eisenoxyd und Thonerde und nicht ganz vollkommener Aufschliessung, alle drei Modi-

ficationen. Es ist demnach nöthig, für jede der einzelnen Modificationen, sowie für die Bestimmung der Gesammtphosphorsäure analytische Methoden festzustellen.

a) Gewichtsanalytische Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure und Gesammtphosphorsäure.

Als einzig correcte Methode der Bestimmung der Phosphorsäure in der unlöslichen Form, ist die Molybdänsäure-Methode anzusehen. Wohl keine analytische Methode ist so viel bearbeitet als gerade die Molybdänsäure-Methode. Es sind daher und werden immer noch, viele specielle Vorschriften für dieselbe von Chemikern empfohlen, die alle der Beachtung im höchsten Grade werth, doch wieder unter sich nicht absolut übereinstimmende Resultate geben. P. Wagner äussert sich hierüber, wie folgt[1]):

„Die Differenzen, welche in den Phosphorsäurebestimmungen verschiedener Laboratorien leider immer noch vorkommen, werden meiner Ueberzeugung nach gerade dadurch verursacht, dass man vielfach nach einer von einer Autorität gegebenen Vorschrift zur Ausführung der Molybdänmethode arbeitet und die nach solcher Vorschrift erhaltenen Resultate für richtig hält, wenn zwei oder drei Parallelbestimmungen sich vollkommen decken. Das ist aber ungenügend. Wenn man ein halbes Dutzend Parallelbestimmungen nach der Molybdänmethode ausgeführt hat und alle sechs Resultate stimmen bis auf die dritte Decimale unter einander überein, so ist das entschieden noch kein Beweis für die absolute Richtigkeit der Methode, sondern zunächst ein Beweis nur dafür, dass die Methode in allen Fällen exact ausgeführt wurde. Die Resultate hönnen alle unrichtig sein; sie können alle mit dem gleichen Fehler behaftet sein. Als Beispiel dafür, dass dies in der That vorkommen kann, sei angeführt, dass eine Natriumphosphatlösung in 10 verschiedeneu Laboratorien nach der Molybdänmethode untersucht wurde und dass sämmtliche Zahlen, obgleich die betreffenden Parallelversuche sich genau deckten, sich als fehlerhaft erwiesen, sobald sie mit zuverlässig fehlerfreien Zahlen, nämlich den Resultaten der Eindampfbestimmung (der Natrium phosphatlösung) verglichen wurden. Und mit diesem Maassstabe, also mit den Resultaten der Eindampfbestimmung einer Natriumphosphatlösung, muss meiner Ansicht nach jeder Analytiker das von ihm speciell gewählte Ausführungsverfahren der Molybdänmethode auf seine Richtigkeit prüfen, bevor er sich auf dasselbe verlassen darf. Man muss sich eine reine Natriumphosphatlösung herstellen, in dieser den Phosphorsäuregehalt einerseits

[1]) P. Wagner, Chem. Ztg. VI, 198; vergl. auch Chem. Ztg. V, 1013.

durch eine Reihe von Abdampf- und Glühbestimmungen, andererseits durch eine Reihe von Molybdänfällungen (und man soll nicht zu sparsam mit den Einzelversuchen sein) feststellen. Stimmen die Durchschnittszahlen beider Versuchsreihen dann vollkommen unter einander überein und sind die Abweichungen der Einzelresultate unter einander nicht grösser, als sie sein dürfen (geringer als 1 mg P_2O_5), so kann man sicher sein, dass man alle bei der Molybdänmethode in Betracht kommenden (aber nicht aus jeder Vorschrift ersichtlichen) Cautelen genügend berücksichtigt hat und nicht noch eine bislang etwa unentdeckt gebliebene Fehlerquelle sich geltend gemacht hat. Denn dass hierbei eine Fehlerquelle selbst von dem exactesten Forscher unentdeckt bleiben kann, zeigt ja beispielsweise schon der Umstand, dass die Nothwendigkeit einer sehr allmählichen Fällung mittelst Magnesiamixtur überall da unbeachtet bleiben musste, wo man sich zum Einfliessenlassen der Magnesiamixtur einer Pipette mit feiner Ausflussöffnung anstatt einer sogenannten Mensur bediente.

Ich halte es daher für incorrect, eine bestimmte Vorschrift zur Ausführung der Molybdänmethode als „absolut zuverlässig“ und „in allen Fällen maassgebend“ zu bezeichnen, wie es ja aus demselben Grunde ganz unrichtig wäre, wenn man bindende Vereinbarungen zur Annahme bestimmter Vorschriften der Phosphorsäurebestimmungsmethoden unter Interessenten der Düngercontrole treffen wollte. Die Phosphorsäurebestimmungsmethode ist eben keine „conventionelle“ Methode und darf dies niemals werden. Die Extractionsmethode der Superphosphate, die Rohfaserbestimmung in Futtermitteln etc. sind conventionelle Methoden, weil es sich bei ihnen um Bestimmung von Substanzen handelt, deren Begriff kein absoluter ist, sondern erst durch Vereinbarung festgestellt werden muss. „Posphorsäure“ ist aber kein durch Uebereinkunft erst festzustellender Begriff, daher kann die Bestimmung der Phosphorsäure auch keine conventionelle Methode sein und darf dies um so weniger werden, als es ja gar keine Schwierigkeiten macht, den absolut vorhandenen Phosphorsäuregehalt einer Substanz auf das exacteste festzustellen. Die Molybdänmethode ist eine der beststudirten und genauesten chemisch-analytischen Methoden, die wir besitzen, und will man aus praktischen Gründen eine bequemere und schneller ausführbare Methode der Phosphorsäurebestimmung, z. B. die Uran-Titrirmethode, zur Anwendung bringen, so kann solches nur dann zulässig sein, wenn die Resultate dieser Methode mit jenen der Molybdänmethode innerhalb gewisser Fehlergrenzen — über die man sich vereinbaren könnte — zusammentreffen.

Die Resultate der Uran-Titrirmethode müssen sich decken mit denen der Molybdänmethode und die Resultate der Molybdänmethode müssen sich decken mit denen der Abdampfbestimmung einer Lösung von reinem Natriumphosphat. Er-

kennt man diesen Satz an, so ist es ganz selbstverständlich, dass jeder Chemiker titriren kann, wie er will und die Molybdänmethode ganz nach seinem Geschmacke ausführen darf. Kein selbstständiger Chemiker wird sich irgend welche Vorschriften darüber machen lassen, denn er ist in jedem Falle verantwortlich dafür, dass das Resultat seiner Bestimmung dem wirklich vorhandenen Phosphorsäuregehalte einer Substanz oder eines nach vereinbarter Methode hergestellten Extractes entspricht. Das Titrirverfahren, wie wir es auf der Versammlung zu Halle „angenommen", haben wir also nurals das „empfehlenswertheste" im Vergleich zu anderen Vorschriften acceptirt, ebenso die Vorschriften über Phosphorsäurebestimmung im Knochenmehle, in Rohphosphaten etc.; während wirklich bindend von jenen Vereinbarungen über Untersuchungsmethoden lediglich die Methode der Extraction der Superphosphate mit Wasser und Ammoncitrat (weil „wasserlösliche" und „citratlösliche" Phosphorsäure durch Uebereinkunft festzustellende Begriffe sind) sowie ferner die Behandlung des Fischguano und ähnlicher organischer Düngemittel sind, (weil der Begriff „Phosphorsäure" bei diesen Substanzen, die etwas Phosphor in organischer Verbindung enthalten, ebenfalls in Frage kommen kann)."

Es sollen hier, ohne Angabe der grossen Literatur über Phosphorsäurebestimmungen, nur zwei Methoden erwähnt werden, die durch vielfache Versuche erprobt, leicht ausführbar und von absoluter Genauigkeit sind.

1. Wagner's Methode der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure. — 25 resp. 50 ccm kieselsäurefreier Phosphatlösung, in welcher 0,1 bis 0,2 g P_2O_5 enthalten seien, werden in ein Becherglas gebracht und mit soviel concentr. Ammonnitratlösung und mit soviel Molybdänlösung versetzt, dass die Gesammtflüssigkeit 15% Ammonnitrat enthalte und auf 0,1 g P_2O_5 nicht unter 50 ccm Molybdänlösung vorhanden seien[1]). Der Inhalt des Becherglases wird im Wasserbade auf ca. 80 bis 90° C. erhitzt, etwa 1 Stunde zur Seite gestellt, dann filtrirt und der Niederschlag mit verdünnter Ammonnitratlösung ausgewaschen[2]). Das Becherglas wird jetzt unter den Trichter gestellt, das Filter mit einem Platindraht durchstochen, der Niederschlag mit $2^1/_2$ procentiger Ammoniakflüssigkeit unter reichlichem Nachwaschen des Filterpapiers in das Becher-

[1]) Bei Gegenwart von 15% Ammonnitrat genügt etwa die Hälfte der sonst nothwendigen Molybdänlösung zum Ausfällen und fällt der Molybdänsäureniederschlag unter den oben angegebenen Verhältnissen schneller und mit vollkommener Genauigkeit aus. (Vergl. hierüber Gilbert, Correspondenzbl. d. V. anal. Ch. 1. Nov. 78, sowie E. Richters Dingl. J. 199, S. 183.)

[2]) Das Auswaschen des Molybdänniederschlages mit angesäuerter Ammonnitratlösung giebt vollkommen genaue Resultate. Nach P. Wagners Versuchen lösen 100 ccm Molybdänlösung ebenso wie 100 ccm Ammonnitratlösung weniger als 0,1 mg P_2O_5 aus dem Molybdänniederschlag auf.

glas gespült, durch Umrühren mit dem Glasstabe gelöst und noch soviel $2^1/_2$procentige Ammoniakflüssigkeit zugefügt, dass das Flüssigkeitsvolum ca. 75 ccm beträgt. Auf 0,1 g P_2O_5 werden jetzt 10 ccm Magnesiamixtur unter beständigem Umrühren eingetröpfelt[1]) und das Becherglas mit einer Glasplatte bedeckt 2 Stunden zur Seite gestellt. Darauf wird der Niederschlag abfiltrirt, mit $2^1/_2$procentigem Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen und getrocknet. Den Niederschlag bringt man alsdann in einen Platintiegel, wirft auch das zusammengeknäulte Filter mit hinein, erhitzt bei bedecktem Tiegel bis das Filter verkohlt ist, glüht 10 Minuten den schiefgelegten Tiegel in der Flamme des Bunsen'schen Brenners, darauf noch 5 Minuten im Gebläse, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Concentration der Lösungen. 1. Molybdänlösung 150 g molybdäns. Ammon. mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst und in 1 Liter Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gegossen.

2. Conc. Ammonnitratlösung 750 g Ammonnitrat mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst.

3. Verd. Ammonnitratlösung zum Auswaschen, 150 g Ammonnitrat und 10 ccm Salpetersäure mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst.

4. Magnesiamixtur, 55 g krystallisirtes Chlormagnesium und 70 g Chlorammonium in 1 Liter $2^1/_2$procentiger Ammoniakflüssigkeit gelöst.

2. Eine andere empfehlenswerthe Ausführung der Molybdänmethode ist die folgende:

50 ccm Phosphatlösung (ca. 0,2 g P_2O_5 enthaltend) werden mit 200 ccm Molybdänlösung versetzt und eine Viertelstunde lang im Becherglase auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der gelbe Niederschlag abfiltrirt und mit verdünnter Molybdänlösung dreimal ausgewaschen. Das Filtrat darf nach nochmaligem 10 Minuten langen Erwärmen auf 100° keinen gelben Niederschlag mehr absetzen. Der Niederschlag wird nach Durchstossung des Filters mit Ammoniak in ein Becherglas gespült und gelöst. Der Ueberschuss von Ammoniak wird nun mit Salzsäure neutralisirt, was am besten in der Weise geschieht, dass man verdünnte Salzsäure so lange zusetzt, bis der gelbe Niederschlag eben wieder entsteht und nun diesen in ein paar Tropfen Ammoniak löst. Nachdem die Flüssigkeit vollständig erkaltet ist, setzt man 15 ccm Chlormagnesium-Mischung tropfenweise unter beständigem Umrühren zu und lässt den entstandenen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia etwa 3 Stunden absetzen. Die weitere Behandlung des Miederschlages geschieht wie bei der Wagner'schen Methode.

---

[1]) Ein allmähliches Zufügen der Magnesiamixtur ist unter allen Umständen gerathen, auch dann, wenn man die ammoniakalische Lösung des Molybdänniederschlages zuvor durch Salzsäurezusatz annähernd neutralisirt.

b. Maassanalytische Bestimmung der unlöslichen und Gesammtphosphorsäure.

Die maassanalytische Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure ist keine Methode von absoluter Genauigkeit, liefert aber in allen Fällen, wo Phosphate mit sehr geringem Eisenoxyd und Thonerdegehalt untersucht werden sollen, für die Praxis genügend genaue Resultate. Am besten eignet sich die Methode für schnelle Untersuchung des Guano.

Ausführung. 5 g Substanz werden in einer Platinschale vollständig eingeäschert und in mässig concentrirter Salzsäure gelöst. Die Lösung wird in ein Viertelliterkölbchen gespült und gleich bis zur Marke aufgefüllt. 50 ccm dieser Lösung versetzt man in einem Erlemeyer'schen Kölbchen mit Ammoniak in geringem Ueberschuss und löst den entstandenen Niederschlag in einigen Tropfen Essigsäure. Hierauf fügt man noch 10 ccm essigsaure Natronlösung zu und titrirt wie unten angegeben.

Eine andere Titrirmethode, wie sie durch die Herren H. & E. Albert in Biebrich empfohlen wird, und die für alle Fälle ziemlich gute Resultate liefert, beruht darauf, dass der Magnesia-Niederschlag in Essigsäure gelöst und diese Lösung alsdann mit Uranlösuug titrirt wird.

c. Maassanalytische Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure.

Die maassanalytische Methode der Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphate ist bei allen Phosphaten zulässig, welche nicht mehr als 1 % Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd und Thonerde, resp. 2 % phosphorsaures Eisenoxyd und Thonerde enthalten.

Ausführung. 20 g Superphosphat werden in einer Reibschale, deren Schnabel eingefettet ist, mit Wasser zerrieben, darauf in eine Literflasche gebracht und mit soviel Wasser verdünnt, dass sich die Flüssigkeit noch bequem schütteln lässt. Nach zweistündiger Digestion und zeitweisem Umschütteln bei Zimmertemperatur, wird bis zur Marke aufgefüllt und filtrirt. Das Volumen des ungelöst gebliebenen Theiles wird bei der späteren Berechnung nicht berücksichtigt. Bei Superphosphaten, deren Gehalt an Phosphorsäure nicht erheblich mehr, als 20 % beträgt, werden 200 ccm Filtrat mit 50 ccm essigsaurer Natron- oder essigsaurer Ammoniaklösung (100 g reines essigs. Ammoniak, 100 ccm concentrirte Essigsäure auf ein Liter) behufs Abscheidung des phosphorsauren Eisens und der phosphorsauren Thonerde versetzt. Der klar abgesetzte Niederschlag wird abfiltrirt, dreimal mit heissem Wasser ausgewaschen, geglüht, gewogen und zur Hälfte als aus Phosphorsäure bestehend bestimmt.

Bei Superphosphaten mit erheblich mehr als 20 % löslicher Phosphorsäure werden 100 ccm Filtrat nach dem Verdünnen mit 100 ccm destillirtem Wasser mit 50 ccm essigsaurer Ammoniakflüssigkeit versetzt und alsdann wie oben verfahren. Zur Ausführung der Titration werden 50 ccm der vom phosphorsauren Eisenniederschlage abfiltrirten, durch das Waschwasser der letzteren nicht verdünnten Lösung des zu untersuchenden Superphosphates (darin 40 ccm ursprüngliche Lösung und 10 ccm essigsaure Ammoniaklösung) verwendet. Bei eisenfreien Superphosphaten (aufgeschlossenem Peruguano) wird die Lösung von 20 g in einem Liter, davon 50 ccm entsprechend 1 g Substanz mit 10 ccm essigsaures Natron oder Ammoniaklösung versetzt und in diese Flüssigkeit sogleich titrirt.

Die auf die eine oder andere Art gewonnene essigsaure Flüssigkeit ersetzt man ohne zu erwärmen mit titrirter Uranlösung, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf eine weisse Porzellanplatte gebracht, mit einigen Körnchen fein zerriebenem gelben Blutlaugensalzes versetzt, eine braune Färbung giebt. Man erhitzt nun zum Sieden und bestimmt durch allmähliches Zusetzen von Uranlösung genau den Punkt, wo die erste schwache Braunfärbung auf der Porzellanplatte, nach Zusatz des Blutlaugensalzes, eintritt. Aus der an der Bürette abgelesenen Anzahl verbrauchter Cubikcentimeter Uranlösung wird nun der Phosphorsäuregehalt berechnet[1]).

Das Erhitzen der Flüssigkeit geschieht entweder im Erlemeyer'schen Kölbchen auf dem Drahtnetz, oder durch Einsetzen eines kleinen Becherglāschens in ein kochendes Wasserbad.

Anstatt des zerriebenen Blutlaugensalzes kann auch eine Lösung von Blutlaugensalz in Wasser angewandt werden, alsdann ist dieselbe jedoch jeden Tag frisch zu bereiten.

d) Bestimmung der sog. zurückgegangenen Phosphorsäure.

Für die Bestimmung der sog. zurückgegangenen, assimilirbaren oder citratlöslichen Phosphorsäure liegen eine grosse Anzahl werthvoller Arbeiten vor, ohne dass es bis heute gelungen wäre, eine durchaus zuverlässige Methode, zur Bestimmung dieser Form der Phosphorsäure aufzufinden. Besonders beschäftigten sich mit derartigen Untersuchungen Petermann und Joulie, dann Fresenius, Neubauer und Luck[2]) ferner Herzfeld und Feuerlein[3]) und Stutzer[4]). Die bei diesen Methoden gewonnenen

[1]) Vergl. Wolff, Anleit. zur Unters. landw. wicht. Stoffe. 3. Aufl. S. 135.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. X, 156.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1881, 203.
[4]) Chem. Ztg. V 1881, 581.

analytischen Resultate zeigen Zahlenwerthe von bedeutenden Differenzen, so dass es heute noch unmöglich ist, eine Methode als durchaus empfehlenswerth hinzustellen, es muss in den einzelnen Fällen, wo eine Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure gewünscht wird, dem Analytiker überlassen bleiben, eine Methode zu wählen. Die Temperatur, das Verhältniss zwischen Substanzmenge und Citratlösung, die Dauer der Digestion, die Beschaffenheit der Citratlösung, je nach der Art und Weise ihrer Herstellung, das Vorhandensein verschiedener Substanzen (z. B. Gyps), der Grad der Zerkleineruug — alles dies vermag die Resultate wesentlich zu beeinflussen[1]). Dieses gilt sowohl für die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in den präcipitirten Phosphaten, als für diejenige der sog. zurückgegangenen, assimilirbaren Phosphorsäure in den Superphosphaten. Es würde hier zu weit führen, die sämmtlichen Methoden ausführlich wiederzugeben und kann nur auf die betreffende Literatur verwiesen werden. Die von Wagner vorgeschlagene und von der Versammlung in Halle am 18. Dez. 1881 angenommene Methode wird in folgender Weise ausgeführt:

Von dem in derselben Weise wie bei Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure vorbereitetem Superphosphat, werden 5 g mit 100 ccm nach Petermann'scher Vorschrift dargestellter Citratlösung[2]) in einem Glasmörser nach und nach zerrieben und das Ganze in einen 250 ccm fassenden Kolben gespült, eine Stunde unter mehrmaligem Umschütteln bei 38 bis 40° auf dem Wasserbade digerirt und mit Wasser aufgefüllt und die Phosphorsäure nach rationeller Methode entweder in der Lösung oder im Rückstand bestimmt. Petermann pipettirt 100 ccm des Filtrates[3]) und fällt unter fortwährendem Umrühren mit 60 ccm der gebräuchlichen Magnesiamixtur. Es wird auf diese Weise die wasserlösliche + in citronensaurem Ammoniak lösliche Phosphorsäure bestimmt. Eine indirecte Methode zur Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure ist die folgende:

In 5 g Superphosphat wird die Gesammt-Phosphorsäure in bekannter Weise bestimmt, ferner in 20 g derselben Substanz die wasserlösliche Phos-

---

[1]) Chem. Ztg. V 1881, 1014. Halle'sche Versammlung vom 18. Dez. 1881, ferner Landw. Vers.-Stationen 1881, p. 294 ff.

[2]) Citronensäure wird in Ammoniak bis zur neutralen Reaction aufgelöst, die Concentration der Flüssigkeit auf 1,09 spec. Gewicht gebracht und dann pro Liter 50 ccm Ammoniak zugesetzt. Die Citratlösung muss ammoniakalisch sein, weil sonst die freie Phosphorsäure aus dem citronensauren Ammoniak Citronensäure frei machen und letztere unaufgeschlossenen dreibasisch phosphorsauren Kalk auflösen würde.

[3]) Zur Filtration bedient man sich zweckmässig doppelter Filter von dichtem Papier, da der vorhandene Gyps leicht trübe Filtrate liefert.

phorsäure. Darauf werden 5 g Superphosphat auf einem Filter ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt, der Rückstand sammt dem Filter in einer Reibschale unter allmählichem Zusatz von 200 ccm citronensaurer Ammoniaklösung möglichst fein zerrieben und eine halbe Stunde lang bei 40° digerirt. Dann wird filtrirt, der Rückstand mit einer Mischung gleicher Theile citronensaurer Ammoniaklösung und Wasser dreimal ausgewaschen, darauf getrocknet, nach Zusatz von etwas Soda geglüht, in wenig Salzsäure gelöst und zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird in verdünnter Salpetersäure wieder gelöst, die Lösung filtrirt, ausgewaschen, und endlich die Phosphorsäure in bekannter Weise nach der Molybdänmethode bestimmt. Man erhält sodann die Phosphorsäure minus der löslichen und zurückgegangenen. Da die lösliche und Gesammtphosphorsäure bereits bestimmt waren, berechnet sich aus der Differenz die zurückgegangene Phosphorsäure.

3. Bestimmung des Kali.

Mit Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorbarium und Chlorstrontium bildet das Platinchlorid Doppelverbindungen, von welchen nur das Kaliumplatinchlorid in Alkohol unlöslich ist. Dampft man demnach eine Chlorkaliumlösung, welche die Chlormetalle des Natriums, Calciums, Magnesiums Bariums oder Strontiums beigemengt enthalten darf, von sonstigen in Alkohol unlöslichen Verbindungen (z. B. den schwefelsauren Salzen jener Metalle) jedoch frei sein muss, mit einem Ueberschuss von Platinchlorid zur Trockne und behandelt das rückständige Salzgemenge mit starkem Alkohol, so bleibt nur das Kaliumplatinchlorid ungelöst zurück, welches mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und gewogen zur Berechnung des Kaligehaltes der angewandten Substanz dienen kann.

Ausführung. Die abgemessene chlorkaliumhaltige Lösung (circa 0,1 g K_2O) wird mit Platinchloridlösung in einer möglichst glatten Porzellanschale auf dem Wasserbade völlig zur Trockne verdampft, die trockene Salzmasse darauf mit zwei Tropfen Wasser befeuchtet, mit einem Glasstäbchen gerührt und, nachdem die Porzellanschale durch Einhalten in kaltes Wasser gekühlt worden ist, mit 2 bis 3 ccm Alkohol von 90% zerrieben. Man fügt jetzt noch mehr Alkohol hinzu, rührt mit dem Glasstäbchen einige Zeit um, lässt etwas absetzen, filtrirt die überstehende alkoholische Lösung durch ein bei 120° getrocknetes und gewogenes Filter und behandelt den in der Schale verbleibenden Rückstand so oft mit einer neuen kleinen Portion Alkohol, als das Filtrat noch gelb gefärbt erscheint. Filtrirt der Alkohol farblos ab, so spült man das Kaliumplatinchlorid auf das Filter, wäscht noch einige Male mit Alkohol aus, entfernt darauf mit Hilfe von Fliesspapier, so viel als möglich, den Alkohol aus dem Filter, trocknet letzteres im Filtertrockengläschen bei 120° und wägt nach dem Erkalten.

Bei Ausführung dieser Methode ist wesentlich folgendes zu beachten:

1. Es ist eine etwas grössere Menge Platinchlorid anzuwenden, als nur zur Ueberführung sämmtlicher Chlormetalle in Platin-Doppelverbindungen erforderlich ist. War zu wenig Platinchlorid vorhanden, so ist die abgedampfte Salzmasse nicht orangefarben, oder fast bräunlich, sondern hellgelb gefärbt und zeigt an den Rändern weissliche Punkte eingelagert; es erscheint ferner der erste Waschalkohol nicht orangefarben, sondern fast farblos und das getrocknete Kaliumplatinchlorid ist nicht rein gelb, sondern hat einen weisslichen Anschein.

2. Das Abdampfen der Lösung sowohl als das Auswaschen des Kaliumplatinchlorids ist in einer von Ammoniakdämpfen freien Atmosphäre vorzunehmen, da anderenfalls die Bildung von in Alkohol unlöslichem Ammoniumplatinchlorid veranlasst wird.

3. Das Abdampfen ist bis zum völligen Trockenwerden des Rückstandes fortzusetzen, um etwaige freie Salzsäure, welche die Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids in Alkohol vermehrt, zu verflüchtigen.

4. Ein Befeuchten des Abdampfrückstandes mit Wasser bewirkt Wasseraufnahme seitens des Natriumplatinchlorids und in Folge dessen eine leichtere Löslichkeit des letzteren in Alkohol.

5. Auf das Auswaschen des Abdampfrückstandes ist — namentlich bei Gegenwart von Magnesium grosse Sorgfalt zu verwenden; erst das völlig gereinigte Kaliumplatinchlorid werde auf das Filter gebracht.

6. Eine Entfernung des vom Filter und dessen Inhalt schliesslich zurückgehaltenen Alkohols durch Fliesspapier so viel als thunlich vorzunehmen, ist empfehlenswerth, um eine reducirende Wirkung des Alkohols auf das Kaliumplatinsalz zu verhindern.

4. Bestimmung der Kohlensäure.

Die Bestimmung der Kohlensäure wird nur in seltenen Fällen in den Düngemitteln ausgeführt, sie geschieht entweder im Scheiblerschen Apparate[1]) oder im Geisslerschen[2]) Apparate.

---

[1]) Wagner, Lehrb. der Düngerfabr. 1877, 167.

[2]) Schumann, Anleit. z. Unters. künstlicher Dünger, 32.

II. Probenahme und Vorbereitung der Probe zur Analyse.[1])

Im Interesse sowohl des Käufers als auch des Verkäufers von Kunstdüngern, ist es von weittragendster Wichtigkeit, dass die zur chemischen Analyse kommende Probe auch wirklich ein gutes Durchschnittsmuster der Waare repräsentirt. Es sind daher die landwirthschaftlichen Versuchsstationen darauf bedacht gewesen, in ihren Normativbestimmungen dem consumirenden Publikum Mittel und Wege an die Hand zu geben, aus einer grösseren Quantität Kunstdünger ein dem Durchschnittswerthe entsprechendes Muster ziehen zu können. Dies ist natürlicherweise eine nicht ganz leichte Aufgabe, wenn man einestheils bedenkt, dass die zur Analyse gelangende Substanz theilweise nur 1 g und darunter, dagegen das gekaufte Quantum des Düngers viele hundert Centner betragen kann. Bei allen, fabrikmässig nicht verarbeiteten Materialien, die grobstückige Klumpen enthalten und überhaupt durchaus keine homogene Masse bilden, ist es unerlässlich nothwendig, eine grössere Quantität des Düngers durch Zerkleinern, Mahlen und Sieben, in eine homogene Masse zu verwandeln und erst von dieser ein kleineres Muster zu ziehen. Bei fabrikmässig gesiebten, feinkörnigen bis pulverigen Materialien, ist diese Vorbereitung meist nicht nöthig. Es wird hierbei zweckmässig der Inhalt mehrerer Säcke oder Fässer auf eine rein trockene Unterlage aufgeschüttet, der Haufen mit Schaufeln und Rechen gründlich durchgearbeitet, um eine möglichst gleichmässige Vertheilung der Bestandtheile zu erzielen. Dann werden von verschiedenen Stellen gleiche Mengen von etwa 1 bis 2 kg entnommen, etwaige Klumpen zerkleinert und das Ganze sorgfältig durcheinander gemischt. Statt dessen kann man sich auch eines Probeziehers[2]) bedienen. Derselbe ist ein halbkreisförmig geschlossener Löffel, aus starkem Eisenblech von 3 cm Breite und 60 cm Länge, welcher am unteren Ende in eine Spitze ausgeschmiedet und am oberen mit einem Handgriff versehen ist. Mit diesem Instrument sticht man in den Haufen; resp. auch in die Säcke, dreht einmal um, zieht es vorsichtig wieder heraus und entleert es auf einer reinen Unterlage. Diese Operation wiederholt man möglichst oft, an verschiedenen Stellen, resp. bei verschiedenen Säcken. Man erlangt so ein Durchschnittsmuster nicht allein von verschiedenen Stellen, sondern auch aus den verschiedenen Schichten der Waare. Kleinere Quantitäten der gutgemischten Probe, etwa 250 g bis 500 g

---

[1]) Vgl. auch das S. 25 über Probenahme Gesagte.

[2]) C. Schumann, Anleit. z. Unters. d. künstl. Düngemittel und ihrer Rohstoffe, 1876 und dieses Buch S. 27.

werden nun in Blechdosen oder Flaschen verpackt und können so als Durchschnittsmuster zur Untersuchung gegeben werden. Eine andere Verpackung, als in gutschliessenden Glas- oder Blechgefässen ist durchaus unzulässig, weil dann theils eine Wasserverdunstung, theils ein Anziehen von Wasser durch die Probe zu befürchten ist.

Vor der Untersuchung wird nun die ganze Probe in einer Reibschale zerkleinert und dann durch ein Sieb von 1 bis $1^1/_2$ mm Maschenweite gedrängt. Der im Sieb zurückbleibende Theil wird wiederum zerrieben und gesiebt, bis endlich die ganze Probe durch das Sieb gegangen ist. Das Siebproduct wird in einer geräumigen Schale aufs sorgfältigste gemischt. Es kommen bisweilen Materialien vor, die beim Reiben schmierig werden; man thut am besten bei solchen Proben durch sanftes Drücken nur die Klümpchen möglichst zu zertheilen und lieber eine etwas grössere Gewichtsmenge derselben für die Analyse zu verwenden, anstatt die Probe durch heftiges Drücken und Reiben in einen festen Teig zu verwandeln.

Bei feuchten oder nassen Proben ist folgendes Verfahren, welches wenigstens die Bestimmung des Stickstoffes und der Phosphorsäure zulässt, zu empfehlen. 500 g der feuchten Substanz werden möglichst genau abgewogen, ebenso je nach dem Grade der Feuchtigkeit 100 g oder 250 bis 500 g reiner gebrannter Gyps. Bei sehr feuchtem Peruguano ist es nöthig, Gyps anzuwenden, der auf 100 Theile etwa 3 ccm concentrirte Schwefelsäure, mit dieser innig verrieben, enthält, da der feuchte Peruguano sonst beim Verreiben erhebliche Quantitäten Ammoniak verlieren würde. Man giebt nun eine kleine Quantität der Substanz in die Reibschale und dazu so viel Gyps, dass die Masse nach dem Zerreiben eben siebbar ist. Dies setzt man fort, bis die ganze Quantität Dünger und Gyps durch das Sieb getrieben ist und mischt darauf das Gemenge in einer grossen Schale mit besonderer Sorgfalt. Für die Analyse wird im Verhältniss der angewandten Menge Gypses mehr Substanz abgewogen; wenn man also beispielsweise für eine Stickstoffbestimmung 1 g Substanz abwiegen wollte, man aber ein Gemisch von 500 g Substanz mit 250 g Gyps hat, so sind jetzt für die Analyse 1,5 g des Gemisches abzuwiegen.

III. Specielle Vorschriften für die Untersuchungen.

A. Untersuchung der Rohphosphate.

a) Mineralphosphate.

(Phosphorite, Apatite, Koprolithen, Osteolithen, Narassa-Sombrerophosphat.)

1. Phosphorsäure. Die Substanz wird in einer Achatreibschale möglichst fein zerrieben, 5 g davon in einem Halbliterkolben mit Salzsäure erwärmt und nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt. 50 ccm dieser Lösung werden auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen, auf ein Filter gespült und die Lösung nach gutem Auswaschen des Filters mit Molybdänlösung gefällt.

Berechnung:

Abgewogen = 5 g : 500 ccm, davon 50 ccm = 0,5 g

Gefunden = pyrophosphorsaure Magnesia (= x)

Gesucht = procentischer Gehalt an Phosphorsäure (= y)

$$x \cdot 128 = y$$

Gesucht = procentischer Gehalt an drei basisch phosphorsaurem Kalk (= y)

$$x \cdot 279{,}2 = y = Ca_3P_2O_8$$

Ein nicht ganz so genaues, aber schneller auszuführendes Verfahren ist das folgende[1]).

Man messe 110 ccm verdünnter 5 procentiger Schwefelsäure ab und zerreibe 5 g der Substanz in einer Ausgussreibschale mit etwa 10 ccm und nach einigen Minuten mit weiteren 10 ccm der Säure zu einem dicklichen, zarten Brei. Dann verdünne man mit wenig Wasser, lasse etwas absetzen, giesse vorsichtig die Flüssigkeit mit den suspendirten Theilchen in einen Viertelliterkolben ab. Nun zerreibe man die auf dem Boden gebliebenen Pulvertheile nochmals, zuerst für sich, dann mit Säure, bis in dieser Weise zuletzt alles Pulver aus der Reibschale in den Kolben geschlämmt worden ist. Man spült mit Wasser nach, giesst den Rest der 110 ccm Säure zu, fügt, wenn nöthig, noch so viel Wasser zu, dass das Volumen der Flüssigkeit etwa 200 ccm beträgt und lässt mindestens 4 Stunden unter öfteren Umschwenken des Kolbens stehen. Nun füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt.

100 ccm des Filtrats werden in ein 200 ccm Fläschchen gebracht, mit

---

[1]) Vergl. Fresenius, Neubauer und Luck, Zeitschr. f. analyt. Chem. **10**, 146; ferner C. Schumann, Anleitung zur Untersuchung künstl. Düngemittel etc., S. 47; sowie E. Wolff, Anleitung zur Chem. Untersuchung der landwirthschaftl. wichtigen Stoffe, S. 146.

Natronlauge versetzt, bis eine bleibende schwache Trübung entsteht. Durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure macht man die Flüssigkeit wieder klar, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um, versetzt 50 ccm mit 2 bis 3 Tropfen einer gesättigten wässerigen Lösung von Citronensäure, um die Ausfällung des Eisen- und Thonerdephosphates zu verhindern, fügt 10 ccm essigsaurer Natronlösung hinzu und titrirt mit Uranlösung.

2. Kohlensäure. In 4 bis 5 g Substanz bestimmt man die Kohlensäure mit Hülfe des Apparates von Geissler.

3. Feuchtigkeit. 5 g Substanz werden bei 110° im Trockenschrank bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und aus dem Gewichtsverlust der procentische Gehalt an Feuchtigkeit berechnet.

b) Guanophosphate.

(Mejillones-, Baker- und Maldenguano sowie ähnliche Phosphate.)

1. Phosphorsäure. 5 g der feingepulverten Substanz werden in einem Halbliterkolben mit etwa 100 ccm Wasser und 50 ccm conc. Salpetersäure versetzt. Nachdem die Masse kurze Zeit lebhaft gekocht, setzt man noch 20 ccm conc. Salzsäure hinzu und kocht abermals etwa $^1/_4$ Stunde. Nach dem Abkühlen, Auffüllen zur Marke, Umschütteln und Filtriren durch ein trocknes Faltenfilter werden 50 ccm dieser Lösung nach der Molybdänsäure-Methode auf Phosphorsäure geprüft.

Berechnung wie bei a. 1.

2. Stickstoff. In 2 g der Substanz wird der Stickstoffgehalt durch Verbrennung mit Natronkalk, unter Vorlage von Schwefelsäure bestimmt, die überschüssige Schwefelsäure durch Natronlauge oder Barythydrat zurücktitrirt.

3. Kohlensäure. In 5 g Substanz wird die Kohlensäure mit Hilfe des Geissler'schen Apparates bestimmt.

4. Wasser. 5 g Substanz werden im Trockengläschen bei 110° getrocknet und aus dem Gewichtsverlust der procentische Gehalt an Wasser berechnet.

5. Sand, Thon und unlösliche Substanz. 10 g Substanz werden in einem Kochfläschchen mit Salpetersäure gekocht, die Lösung nach dem Verdünnen filtrirt, das Filter gut ausgewaschen, getrocknet, im Platintiegel geglüht und gewogen. Das procentische Gehalt ergiebt sich durch einfache Multiplication mit 10.

c) Knochenphosphate.

(Knochenkohle, Knochenasche, Leimkalk.)

1. Phosphorsäure. 5 g feingeriebener Substanz bringt man in einen Halbliterkolben, fügt gleiche Theile conc. Salpetersäure und Wasser hinzu und kocht. Nach dem Erkalten füllt man zur Marke auf, schüttelt gut um und filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter. 250 ccm des Filtrates bringt man in einen zweiten Halbliterkolben, fügt Natronlauge hinzu bis eine bleibende Trübung entsteht, klärt wiederum durch einige Tropfen Essigsäure und titrirt 100 ccm gleich 0,5 g der angewandten Substanz nach Zusatz von 10 ccm essigsaurer Natronlösung, mit titrirter Uranlösung. Die Berechnung der Phosphorsäure ergiebt sich leicht aus den abgelesenen verbrauchten ccm Uranlösung.

Sollte die Lösung auf Zusatz der Essigsäure eine merkliche Trübung erleiden, so sind 50 ccm der ersten Lösung in eine Porzellanschale zu bringen und die Phosphorsäure nach der Molybdänsäure-Methode zu bestimmen.

Berechnung wie bei a. 1.

2. Stickstoff. 1 g Substanz wird mit Natronkalk gemischt in ein Verbrennungsrohr gebracht, das entweichende Ammoniak in titrirter Schwefelsäure in der Will-Varrentrap'schen Vorlage aufgefangen.

3. Kohlensäure. 5 g Substanz werden mit Hilfe des Geissler'schen Apparates zersetzt.

4. Freier Kalk. (Ca O.) In gebrannten Knochen kommt häufig Calciumoxyd vor. Man bestimmt es am besten aus der Differenz zweier Kohlensäurebestimmungen, von welcher die erste wie bei 3. mit der ursprünglichen Substanz, die zweite mit einer Probe ausgeführt wird, welche mehrmals mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak angefeuchtet und darauf bis zur Verflüchtigung des kohlensauren Ammoniaks erhitzt wird. Aus der Differenz der beiden Resultate (x) berechnet sich der nicht an Kohlensäure gebunden gewesene Kalk (y) wie folgt:

$$C O_2 = 44 : Ca O = 56 \text{ wie } x : y.$$

5. Wasser. 5 g Substanz werden wie a. 3. behandelt und der Feuchtigkeitsgehalt in Procenten berechnet.

6. Unlösliche Bestandtheile. Falls diese Bestimmung ausgeführt werden soll, so bringt man die zur Phosphorsäurebestimmung abgewogenen 5 g Substanz in ein Kochfläschchen, löst wie bei 1. in Salpetersäure, filtrirt durch ein kleines Filter in den Halbliterkolben wäscht bis zur vollkommen neutralen Reaction aus, glüht und wägt den Rückstand. Das auf 500 ccm aufgefüllte Filtrat dient dann wie oben zur Phosphorsäurebestimmung.

B. Untersuchung der Superphosphate.

1. In Wasser lösliche Phosphorsäure. 20 g Substanz werden in einer Reibschale mit Wasser angeschlämmt, ohne zu starkes Drücken mit dem Pistill vertheilt und nach dem Absetzen mit den feinen, suspendirten Theilchen in eine Literflasche gespült. Darauf wird der Rückstand mit neuem Wasser wie vorher angerührt und so fortgefahren, bis schliesslich die ganze Substanz in den Literkolben gespült ist. Nach Beendigung dieser Operation wird sofort bis zur Marke aufgefüllt. Bei gewöhnlichen Superphosphaten, ohne einen erheblichen Gehalt an zurückgegangener Phosphorsäure, wird die Masse zwei Stunden unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur digerirt und sodann durch ein trocknes Faltenfilter abfiltrirt. Bei Doppelsuperphosphaten und Lahnphosphoritsuperphosphaten hat sich bei mehr oder weniger langer Digestionsdauer nach Versuchen von Brunner und Müller[1]) ein verschiedener Gehalt an lösl. Phosphorsäure gezeigt, jedoch ist jetzt wohl eine Digestionsdauer von auch nur zwei Stunden allgemein üblich. Der auf dem Filter ungelöst bleibende Rückstand bleibt bei der späteren Berechnung unberücksichtigt. Bei Superphosphaten, deren Phosphorsäuregehalt nicht erheblich mehr, als 20 % beträgt, werden 200 ccm Filtrat mit 50 ccm essigsaurem Ammoniak (100 g essigs. Ammoniak und 100 ccm conc. Essigsäure auf ein Liter) behufs Abscheidung des phosphorsauren Eisens und der phosphorsauren Thonerde versetzt. Der klar abgesetzte Niederschlag wird abfiltrirt, dreimal mit heissem Wasser ausgewaschen, geglüht, gewogen und zur Hälfte als aus Phosphorsäure bestehend berechnet. Das früher gebräuchliche essigsaure Natron ist nach Märcker zweckmässig durch essigsaures Ammoniak zu ersetzen, damit die bisherige Correction von 0,2 % P_2O_5, welche man bei den ammoniakhaltigen Superphosphaten wegen der Beeinflussung der Endreaction bei der Uranmethode durch das Ammoniak bisher anbringen musste, in Fortfall kommen kann. Enthalten die Superphosphate erheblich mehr als 20 % Pa O_5, so werden 100 ccm Filtrat nach dem Verdünnen mit 100 ccm Wasser mit 50 ccm essigsaurem Ammoniak versetzt, weil man in diesen verdünnteren Lösungen die Endreaction besser erkennen kann.

Die Bestimmung der Phosphorsäure geschieht alsdann nach der Urantitrirmethode oder auch, was aber wohl nur bei Schiedsanalysen vorkommen dürfte, nach der Molybdänmethode. Die verbrauchten Cubikcentimeter mit der Normalzahl für einen Cubikcentimeter Uranlösung multiplicirt ergeben die Procente an lösl. P_2O_5.

---

[1]) Chem. Ztg. **5**, 995.

C. Untersuchung des Salpeters.

a) Chilisalpeter.[1])

1. Ermittlung des Feuchtigkeitsgehaltes. Der zu untersuchende Chilisalpeter wird fein zerrieben, gut durcheinander gemischt und 0,8000 g in einem Platintiegel abgewogen und über einer ganz kleinen Flamme vorsichtig erwärmt, so dass der Salpeter eben schmilzt. Bei genügender Uebung trifft man diesen Punkt sehr genau, ohne dass man nöthig hat, die Temperatur dabei zu beobachten. Man lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Das Erwärmen wird bei gleicher Temperatur wiederholt, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

2. Bestimmung des Chlors, der Schwefelsäure, des Kalkes der Magnesia und des Natrons. Man löst 5 g auf einem über einer 500 ccm Flasche stehenden Filter durch Aufgiessen von siedendem Wasser; nach dem Auswaschen bleibt etwa vorhandener Sand auf dem Filter zurück und wird nach Verbrennen des Filters gewogen. Das Filtrat wird nach dem Erkalten auf das Volum von 500 ccm gebracht, von diesen werden 50 ccm verwandt, um durch Titriren oder Ausfällen mit Silberlösung den Chlorgehalt zu vermitteln, nach welchem man das Chlornatrium berechnet. Weitere 50 ccm werden siedend heiss mit Chlorbarium versetzt, der dabei sich abscheidende schwefelsaure Baryt gesammelt und gewogen und als schwefelsaurer Kalk berechnet. Zur Bestimmung des Kalkes und der Magnesia werden 20 g Salpeter in 1000 ccm siedenden Wassers gelöst, der Kalk durch oxalsaures Ammoniak, die Magnesia durch phosphorsaures Ammoniak in 500 ccm dieser Lösung bestimmt. Das Natron ergiebt sich nach Bestimmung aller übrigen Bestandtheile entweder gleich durch Rechnung, oder auf die Weise, dass man 100 ccm der Lösung von 20 g Salpeter in 1000 ccm Wasser mit Schwefelsäure versetzt, zur Trockne eindampft, den Rückstand glüht, bis das Gewicht des geglühten Rückstandes constant bleibt. Aus dem schwefelsauren Natron wird nach Abzug des schwefelsauren Calcium und Magnesium die Menge des Natrons berechnet. Falls Kali vorhanden wird natürlich auch dieses abgerechnet.

3. Bestimmung des Kali. Dieses findet sich selten. Es kann ermittelt werden, indem man den Rückstand der schwefelsauren Salze unter Zusatz von etwas Salzsäure in Wasser löst und in der Lösung mit Chlorbarium die Schwefelsäure genau bestimmt. Es wird von der Gesammtmenge der schwefelsauren Salze zunächst das vorhandene schwefelsaure Magnesium und Calcium abgezogen und dann das schwefelsaure Kalium und Natrium nach folgender Formel berechnet:

$$N = \frac{S - (A \times 0{,}45919)}{0{,}10419}\text{; und } K = A - N$$

[1]) Vgl. auch S. 183.

A bedeutet die Gesammtmenge der schwefelsauren Alkalien, S die an Alkalien gebundene Schwefelsäure, N die Menge des schwelsauren Natrons und K die des schwefelsauren Kalis.

4. Directe Ermittelung der Salpetersäure[1]). Diese Bestimmung ist vor allem von Wichtigkeit und dient in der Praxis fast ausschliesslich zur Werthbestimmung des Salpeters, verbunden mit der unter 1 angegebenen Wasserbestimmung. Die Methoden mit Eisenchlorür sowie Reduction zu Ammoniak haben für die Technik kaum Werth, am besten und leichtesten ausführbar sind folgende Verfahren. Zu den zum Zweck der Feuchtigkeitsbestimmung entwässerten 0,8000 g Salpeter werden ungefähr 3 g eines vorher geschmolzenen und nach dem Erkalten fein zerriebenen Gemenges gleicher Theile sauren und neutralen chromsauren Kali gebracht, hierauf zunächst gelinde, dann stärker erhitzt, bis die Masse gleichmässig schmilzt. Gewichtsverlust $= N_2 O_5$. Hierbei dürfen keine kohlensauren Alkalien zugegen sein[2]). Unter ähnlichen Verhältnissen kann man 2 g des Salzes mit der etwa 7fachen Menge von geglühtem kohlensäurefreien Quarzsand oder Quarzpulver 2—4 Stunden erhitzen, so dass der Tiegel lebhaft glüht. Die Feuchtigkeit ist dann natürlich wieder wie bei ersterer Methode bestimmt[3]).

5. Unterscheidung von anderen Salzen. Den Chilisalpeter kann man leicht von andern Salzen, wie Kochsalz, Soda, Glaubersalz und Bittersalz unterscheiden:

a) Durch die Leichtschmelzbarkeit.
b) Funkensprühen auf glühender Kohle.
c) Gelbrothe Dämpfe beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Kupferspähnen.
d) Dunkle Färbung einer concentrirten Eisenvitriollösung, welche man vorsichtig zu der erkalteten Mischung der Salzlösung mit concentrirter Schwefelsäure giesst.

6. Verfälschungen.

a) Kochsalz. Niederschlag mit Silberlösung nach Zusatz von reiner Salpetersäure.
b) Soda. Aufbrausen mit Säuren.
c) Bittersalz. Niederschlag mit Chlorbarium nach Zusatz von Salzsäure und mit phosphorsaurem Natron nach Zusatz von Ammoniak und Salmiak.
d) Glaubersalz. Niederschlag mit Chlorbarium, aber nicht mit phosphorsaurem Natron.

---

[1]) Vgl. auch die S. 184 beschriebene directe Bestimmung mittelst des Nitrometers.

[2]) S. Perfoz, Zeitschr. f. analyt. Chem. I, 85 und Fresenius ebds. 183.

[3]) S. Märcker und Abesser, Zeitschr. f. analyt. Chem. XII, 281; ferner Reich, ebds. I, 86 und Fresenius ebds. I, 185.

7. Berechnung des Stickstoffes und des salpetersauren Natron.

Abgewogen = 0,8000 g

Gefunden = Salpetersäure N_2O_5 = x

Gesucht = Procentischer Gehalt des Chilisalpeters an Stickstoff = y

Berechnung x . 32,4 = y. ferner

Abgewogen 0,8000 g und gefunden wie oben N_2O_5 = x

so ist der procentische Gehalt des Salpeters an reinem salpetersauren Natron = y

$$x \cdot 196{,}75 = y.$$

b) Kalisalpeter.

1. Feuchtigkeit.

Wie bei Chilisalpeter.

2. Stickstoff.

Wie bei Chilisalpeter.

3. Kali. 5 g Substanz werden in 500 ccm Wasser gelöst, davon 25 ccm = 0,25 g in einer Porzellanschale unter Zusatz von Salzsäure zur Trockene verdampft. Nach Zusatz von 7 ccm Platinlösung bestimmt man das Kali als Kaliumplatinchlorid.

Berechnung:

Gesucht = Procente K_2O (= x)

Gefunden = Kaliumplatinchlorid (= y)

$$x = 77{,}2 \cdot y.$$

D. Untersuchung des schwefelsauren Ammoniaks.

1. Feuchtigkeit. 5 bis 10 g Substanz werden im Trockenschrank bei 110° bis zu constantem Gewicht getrocknet und aus dem Gewichtsverlust der procentische Gehalt an Feuchtigkeit bestimmt.

2. Stickstoff. 10 g Substanz werden in 500 ccm Wasser gelöst und 50 ccm dieser Lösung entsprechend 1 g Substanz im Destillationsapparate mit Natronlauge destillirt. Als Vorlage dient Normalschwefelsäure, in dieser werden die Procente Stickstoff, resp. Ammoniak durch Titration mit Natronlauge, resp. Barythydrat bestimmt.

Soll der Stickstoffgehalt im Azotometer (S. 82) bestimmt werden; so werden 10 g Substanz in 500 ccm Wasser gelöst und davon 10 ccm in diesem Apparate zersetzt.

3. Qualitative Prüfung auf Schwefelcyanammonium. Eine wässrige Lösung der Substanz wird mit einigen Tropfen Salzsäure und

darauf mit Eisenchlorid versetzt. Bei Gegenwart von Rhodanverbindungen entsteht blutrothe Färbung.

E. Untersuchung des Blutmehles und Ledermehles.

1. Feuchtigkeit. 5 bis 10 g Substanz werden im Trockenschrank bis zu constantem Gewicht bei 110° getrocknet und aus dem Gewichtsverlust der procentische Gehalt an Feuchtigkeit berechnet.

2. Stickstoff. 0,5 g bis 0,7 g Substanz werden mit Natronkalk unter Vorlage von 25 ccm Normalschwefelsäure verbrannt.

3. Phosphorsäure. 5 g Substanz werden mit ungefähr 20 g eines feingeriebenen Gemenges von Kalisalpeter und wasserfreiem kohlensauren Natron in gleichen Theilen vermischt und anfangs gelinde, allmählich bis zur Rothgluth steigernd im Platintiegel erhitzt. Nach dem Erkalten bringt man den Tiegel in ein Becherglas, übergiesst mit etwa 100 ccm Wasser, bedeckt mit einer Glasplatte und lässt Salpetersäure zufliessen. Hat man so die Schmelze, event. unter vorsichtigem Erwärmen gelöst, so filtrirt man in eine kleine Schale und dampft zur Trockne. Den Rückstand erhitzt man wiederum auf etwa 110° bis 115°, um etwa gelöste Kieselsäure unlöslich zu machen, nimmt wieder mit Wasser und Salpetersäure auf und fällt mit 100 ccm Molybdänlösung.

F. Untersuchung des Peruguano.

1. Stickstoff. Der Stickstoff findet sich im Peruguano in drei verschiedenen Formen, und zwar als Ammoniak, Salpetersäure und organische Verbindungen. Dem Gehalte des Guano an salpetersauren Salzen wurde bislang wenig oder gar keine Beachtung geschenkt. In der That war auch bei den früheren Importationen des Guano die Menge der Salpetersäureverbindungen eine so verschwindend kleine, dass sie mit Recht bei Werthbestimmung des Guano übersehen werden durfte. In neuerer Zeit zeigt sich jedoch auffallenderweise bei Peru-Guano ein Steigen des Salpetersäure-Stickstoffes. Die heutigen Importationen, welche im Stickstoffgehalte zwischen 8—11%, 5 bis 8% und 2 bis 5% schwanken und den Fundorten Pabellon de Pica, Huañillos und Lobos de Asuera sowie Lobos Point entstammen, enthalten dagegen theilweise bis fast zu einem Procent Stickstoff in Form von Salpetersäure, so dass also die Berücksichtigung auch dieser Stickstoffverbindungen unbedingt geboten ist. Besonders sind es die Huañillos und Lobos Guano, welche nicht unerhebliche Quantitäten von Salpetersäuresalzen enthalten.

a) Um den Gesammtstickstoff zu bestimmen, genügt bei dem bis jetzt noch relativ niedrigem Gehalte des Guano an Salpetersäure, die Will-

Varrentrapp'sche Methode. Es ist jedoch hierbei unbedingt nothwendig, ein wenigstens 35 cm langes Rohr anzuwenden, sowie die Substanz vor dem Einbringen in das Rohr innig mit etwa dem gleichen Gewicht einer stickstofffreien Substanz, wie Oxalsäure, Stärke oder Zucker, zu mischen. Auf diese Weise lässt sich nach neuesten Versuchen der Gesammtstickstoffgehalt mit aller Sicherheit feststellen und lassen sich sehr gut übereinstimmende Resultate gewinnen. Oder man bestimmt den Stickstoff nach der Dumas'schen Methode.

b) Der Stickstoff in Form von Ammoniakverbindungen, wird, wie beim schwefelsauren Ammoniak (S. 236) durch Destillation mit Kalilauge gefunden.

c) Um den Stickstoff in Form von Salpetersäure zu ermitteln, bringt man in das Destillationsgefäss, nach dem alles Ammoniak vertrieben und der Apparat vollständig abgekühlt ist, etwa die doppelte Menge der angewandten Substanz, in feine Streifchen geschnittenes, dünnes Aluminiumblech. Die neue Vorlage wird zweckmässig nach dem Einfüllen der Normalsäure luftdicht mit dem Kühler verbunden und durch ein zweites im Korke der Vorlage befindliches Rohr mit Hilfe der Bunsen'schen Luftpumpe, ein langsamer Strom atmosphärischer Luft gesogen. Die Luft muss, durch das Trichterrohr des Destillationsgefässes gehend, die alkalische Flüssigkeit in diesem passiren, ebenso die Normalsäure in der Vorlage. Man lässt den Apparat in dieser Weise angeordnet etwa 2 Stunden stehen. Die Reduction der Salpetersäure durch das Aluminium in alkalischer Lösung geht langsam vor sich, das gebildete Ammoniak wird durch den Luftstrom in die Vorlage geführt. Nun wird das Destillationsgefäss bei ganz kleiner Flamme noch etwa eine Stunde lang erhitzt und endlich, um das Ammoniak vollständig auszutreiben, noch etwa eine viertel Stunde bei stärkerer Flamme siedend erhalten. Der ganze, aus der Salpetersäure zu Ammoniak reducirte Stickstoff ist nunmehr von der Normalsäure aufgenommen und lässt sich in dieser durch die bekannten Titrationsmethoden ermitteln.

d) Der Gehalt an organischem Stickstoff ergiebt sich aus dem Gesammtstickstoff nach Abzug des Stickstoffes in Form von Ammoniak und Salpetersäure.

2. Phosphorsäure. Auch die Phosphorsäure ist im Guano, wenn auch nicht in chemisch zwei verschiedenen Modificationen, so doch für die Praxis beachtenswerthen, zwei verschiedenen Formen enthalten, nämlich als unlösliche und wasserlösliche Phosphorsäure. Erstere ist in Verbindung mit Kalk, als dreibasisch phosphorsaurer Kalk, letztere in Verbindung mit Kali resp. Ammoniak, als lösliches phosphorsaures Kali und Ammoniak, im Guano aufzufinden. Echter Peruguano enthält keine, oder doch nur verschwindend kleine Mengen von Eisenoxyd und Thonerdeverbindungen,

so dass ein Zurückgehen der Phosphorsäure in dem aufgeschlossenen echten Peruguano nicht stattfindet.

a) Die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure geschieht in der Weise, dass 10 g Substanz in einer Reibschale mit Wasser kräftig angerührt werden und das ganze in eine Halbliterflasche gespült wird. Nachdem die Masse eine Stunde lang gestanden, ist sämmtliche Phosphorsäure gelöst, das Ganze wird durch ein trockenes Filter filtrirt und in 50 ccm Lösung, entsprechend 1 g Substanz die Phosphorsäure nach der Uranmethode bestimmt.

b) Zur Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure kocht man 10 g Substanz in einem Halbliterkolben eine viertel Stunde lang mit 100 ccm Wasser und 40 ccm concentrirter Salpetersäure, fügt 15 ccm cnncentrirte Salzsäure zu und kocht, bis das freie Chlor vollständig vertrieben ist. Hierauf verdünnt man zu 500 ccm, füllt 50 ccm des Filtrates mit 150 ccm Molybdänlösung und verfährt in bekannter Weise weiter. Oder man äschert 5 g Substanz in einer Platinschale vollständig ein und löst den Rückstand in der mit einem Uhrglase bedeckten Platinschale in mässig concentrirter Salzsäure. Die Asche des reinen Peruguano ist weiss und braust auf Zusatz von Säure nicht. Die Lösung wird nun in ein Viertelliterkölbchen gespült, bis zur Marke aufgefüllt und 50 ccm der Lösung, entsprechend 1 g Substanz in ein Erlemeyer'sches Kölbchen gebracht. Nun setzt man tropfenweise so lange Ammoniak zu, bis eine bleibende Trübung entsteht. Der Niederschlag von ausgeschiedenem phosphorsaurem Kalk wird vorsichtig in 50procentiger Essigsäure gelöst und, nachdem die Flüssigkeit klar geworden, noch 10 ccm einer Lösung von 100 g essigsaurem Natron und 100 g 50procentiger Essigsäure in einem Liter Wasser zugefügt. Die klare Flüssigkeit kann nun mit normaler Uranlösung versetzt und die Phosphorsäure durch Titration bestimmt werden.

3. Feuchtigkeit. Die Wasserbestimmung im Peruguano wird dadurch erschwert, dass beim Erhitzen des Guano auf 110° ausser dem Wasser sich schon Ammoniakverbindungen verflüchtigen. Es ist daher unumgänglich nothwendig, die Menge der letzteren zu bestimmen, um aus dem gesammten Gewichtsverlust, den der Peruguano beim Trocknen erleidet, den wirklichen Feuchtigkeitsgehalt berechnen zu können. Man wägt 2 g in einem Porzellanschiffchen ab und bringt dieses in die Mitte eines in einem Lufttrockenapparate ruhenden Glasrohres. Das eine Ende der Röhre ist mit einem mit Chlorcalium versehenem Trockenröhrchen geschlossen, das andere Ende mündet in einen Will-Varrentrapp'schen Kugelapparat, welcher ein abgemessenes Volumen Normalschwefelsäure enthält. Durch diesen Kugelapparat wird mit Hilfe eines Aspirators oder der Bunsen'schen Wasserluftpumpe, ein langsamer Luftstrom gesogen, und der Apparat auf 110°

erhitzt. Nach Verlauf einer Stunde ist das Trocknen beendet, man erfährt durch Wägen des im Exsiccator erkalteten Schiffchens den entstandenen Gesammtgewichtsverlust. Der Inhalt des Kugelapparates mit Normalnatron oder Normalbaryt titrirt, giebt die Menge des entwichenen Ammoniaks an, welches von dem Gesammtgewichtsverlust des Schiffchens zu subtrahiren ist, um den wahren Feuchtigkeitsgehalt zu erfahren.

4. Asche. 5 g Substanz werden in einer Platinschale bei möglichst gelinder Hitze verascht und die Asche gewogen.

G. Untersuchung des aufgeschlossenen Peruguano.

1. Stickstoffbestimmung. Der Stickstoff wird wie im rohen Peruguano bestimmt.

2. Lösliche Phosphorsäure. Wird wie in den Superphosphaten bestimmt.

H. Untersuchung des Knochenmehles.

1. Stickstoff. 1 g Substanz wird unter Vorlage von Schwefelsäure nach der Will-Varrentrapp'schen Methode mit Natronkalk verbrannt.

2. Phosphorsäure, Sand, Asche. 5 g Substanz werden im Platintiegel anfangs gelinde erhitzt, darauf im schräg gelegten Tiegel bei Luftzutritt schwach geglüht, bis der Rückstand weiss gebrannt ist. Hierauf befeuchtet man die Asche mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, erhitzt wieder, bis alles kohlensaure Ammoniak vertrieben ist und wägt die Asche nach dem Erkalten im Exsiccator. Zur Lösung werden nunmehr etwa 15 ccm Salpetersäure angewandt, die Lösung in einen Halbliterkolben filtrirt, der sandige Rückstand auf dem Filter gesammelt und ausgewaschen. Der letztere giebt getrocknet den vorhandenen Sand (und Thon) an.

Das Filtrat versetzt man mit Natronlauge, bis eine bleibende Trübung entsteht, fügt einige Tropfen Salpetersäure hinzu, bis sich die Lösung wieder klärt, füllt bis zur Marke auf, schüttelt um und titrirt 50 ccm der Lösung mit Normaluranlösung. Es setzt diese Methode voraus, dass die Substanz keine erheblichen Quantitäten Eisen enthält. Sollte beim Versetzen mit der essigsauren Natronlösung eine Trübung entstehen, so füllt man 50 ccm der Lösung mit 120 bis 140 ccm Molybdänlösung und verfährt weiter nach den bekannten Methoden.

3. Feuchtigkeit. 5 g Substanz werden im Trockenschrank bei 110° bis zu constantem Gewicht getrocknet und mit dem Gewichtsverlust der procentische Gehalt an Feuchtigkeit berechnet.

I. Untersuchung des aufgeschlossenen Knochenmehles.

1. Stickstoff. Wie im Knochenmehl.

2. Lösliche Phosphorsäure. Wie in den Superphosphaten.

3. Gesammt Phosphorsäure. 10 g Substanz werden in einem Halbliterkolben mit etwa 100 ccm Wasser, 40 ccm Salpetersäure und 10 ccm Salzsäure unter häufigem Umschütteln bis zum Sieden erhitzt und etwa eine Stunde gekocht. Nach dem Abkühlen wird bis zur Marke aufgefüllt und filtrirt. In 50 ccm des Filtrates wird die Phosphorsäure nach der Uran-titrirmethode bestimmt.

K. Untersuchung des Hornmehls, Fischmehls (Fischguano) und Fleischmehls.

1. Stickstoff. 1 g Substanz wird unter Vorlage von Schwefelsäure nach der Will-Varrentrapp'schen Methode mit Natronkalk verbrannt.

2. Phosphorsäure. 2,5 g Substanz werden mit 8 g eines sehr feingeriebenen Gemenges von gleichen Gewichtstheilen Kalisalpeter und trocknem kohlensauren Natron gemengt und das Gemenge anfangs gelinde, dann langsam steigernd bis zur Rothgluth und zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten bringt man den Tiegel in ein Becherglas, übergiesst ihn mit etwa 100 ccm Wasser, bedeckt mit einem Uhrglas und lässt vorsichtig 30 bis 35 ccm Salpetersäure zufliessen.

Nachdem die Schmelze gelöst ist, spült man die Flüssigkeit in einen Viertelliterkolben, setzt Natronlauge hinzu, bis eine bleibende Trübung entsteht und klärt die Flüssigkeit wieder durch einige Tropfen Salpetersäure. Nun wird bis zur Marke aufgefüllt, durch ein trocknes Filter filtrirt und in 50 ccm des Filtrates die Phosphorsäure nach der Urantitrirmethode bestimmt. Entsteht auf Zusatz der essigsauren Natronlösung eine merkliche Trübung von ausgeschiedenem phosphorsauren Eisen und Thonerde, so wird die Phosphorsäure nach der Molybdänsäuremethode bestimmt.

3. Asche, Sand (Thon). Wie beim Knochenmehl.

4. Feuchtigkeit. Wie beim Knochenmehl.

L. Untersuchung der Kalisalze.

1. Wasser. 4—5 g Substanz werden in einem Platintiegel bis zu constantem Gewicht zum schwachen Glühen erhitzt und aus dem Gewichtsverlust der procentische Gehalt an Feuchtigkeit berechnet.

2. Unlösliches. 10 g Substanz werden in einem Becherglase mit ungefähr 100 ccm Wasser gekocht, die Lösung filtrirt und der Rückstand auf einem kleinen Filter so lange mit siedendem Wasser ausgewaschen,

als ein Tropfen des Filtrats, auf reinem Platinblech verdampft, keinen Rückstand mehr hinterlässt. Das Filter wird alsdann getrocknet, geglüht und gewogen und aus dem Gewicht der procentische Gehalt an unlöslichen Substanzen bestimmt.

3. Kali. Die feingeriebene Substanz bringt man in einen Literkolben, giesst etwa 400 ccm Wasser hinzu, erhitzt zum Sieden und fügt tropfenweise Chlorbariumlösung hinzu, solange noch ein Niederschlag dadurch hervorgebracht wird. Der schwefelsaure Baryt setzt sich fast augenblicklich ab, so dass man leicht einen erheblichen Ueberschuss von Chlorbarium vermeiden kann. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke auf, schüttelt um, filtrirt durch ein trocknes Filter, dampft einen abgemessenen Theil der Flüssigkeit mit Platinchlorid zur Trockne und bestimmt das Kali als Kaliumplatinchlorid.

Je nach dem verschiedenen Gehalt der im Handel vorkommenden Kalisalze empfiehlt Wagner[1]) dabei folgende Verhältnisse:

a. Kalisalze mit weniger als 20% Kali.

(Roher und präparirter Kainit, Carnallit, rohes schwefelsaures Kali, roher schwefelsaurer Kalimagnesiadünger.)

20 g Substanz auf 1 l Lösung; 50 ccm Filtrat mit 40 ccm Platinlösung abgedampft. Das Kaliumplatinchlorid mit 19,3 multiplicirt giebt den procentischen Kaligehalt an.

b. Kalisalze mit 20 bis 30% Kali.

(Krystallisirte schwefelsaure Kalimagnesia, concentrirter Kalidünger.)

20 g Substanz auf 1 l Lösung; 25 ccm Filtrat mit 20 ccm Platinlösung abgedampft. Das Kaliumplatinchlorid mit 38,6 multiplicirt giebt den procentischen Kaligehalt an.

c. Kalisalze mit 30 bis 40% Kali.

(Dreifach und vierfach concentrirter Kalidünger, schwefelsaures Kali.)

15 g Substanz auf 1 l Lösung; 20 ccm Filtrat mit 15 ccm Platinlösung abgedampft. Das Kaliumplatinchlorid mit 64,33 multiplicirt, giebt den procentischen Gehalt an Kali an.

d. Kalisalze mit mehr als 40% Kali.

(Fünffach concentrirtes Kalisalz, Chlorkalium, reines schwefelsaures Kali.)

10 g Substanz auf 1 l Lösung; 25 ccm Filtrat mit 15 ccm Platinlösung abgedampft. Das Kaliumplatinchlorid mit 77,2 multiplicirt, giebt den procentischen Gehalt an Kali an.

---

[1]) P. Wagner, Lehrb. d. Düngerfab. 1877, 188.

M. Untersuchung der Düngergemische.

(Ammoniak-Superphosphate, Kali-Superphosphate, Kali-Ammoniak-Superphosphate, Salpeter-Superphosphate.)

1. Stickstoff. a) Der Stickstoff ist nur in Form von Ammoniaksalz vorhanden. 10 g Substanz werden in einem Halbliterkolben in Wasser gelöst und von dieser Lösung 100 ccm entsprechend 1 g Substanz im Destillationsapparate unter Vorlage von Schwefelsäure destillirt. Der Inhalt der Vorlage mit Natronlauge oder Barythydrat titrirt, ergiebt den Gehalt an Stickstoff.

b) Der Stickstoff ist in organischer Form vorhanden. 1 g Substanz wird unter Vorlage von Schwefelsäure nach der Will-Varrentrappschen Methode mit Natronkalk verbrannt.

c) Der Stickstoff ist in Form von Salpetersäure vorhanden. 1 g Substanz wird nach der Dumas'schen Methode mit Kupferoxyd verbrannt und der Gehalt aus dem gefundenen Volumen Stickstoffgas ermittelt.

d) Der Stickstoff ist in verschiedenen Formen vorhanden. Bei der Analyse derartiger Düngergemische werden oben beschriebene Einelzbestimmungen in Anwendung gebracht. (Vergl. Stickstoffbestimmung im Peruguano.) In den seltensten Fällen wird es vorkommen, dass der Stickstoff in allen drei Formen vorhanden ist, dagegen kommen Mischungen von zwei Stickstoffformen öfter in den Handel. Das Düngergemisch wird zunächst qualitativ auf Salpetersäure und Ammoniak geprüft.

Sind salpetersaure Salze vorhanden, so kann der Gesammtstickstoff nur nach der Dumas'schen Methode bestimmt werden. Der Stickstoff in Form von Ammoniak und in Form von Salpetersäure wird wie oben bestimmt.

2. Wasser. 5 g Substanz werden im Trockenschrank bei 110° bis zu constantem Gewicht getrocknet und aus dem Gewichtsverlust der procentische Gehalt an Feuchtigkeit bestimmt.

3. Phosphorsäure. Die lösliche, zurückgegangene und Gesammtphosphorsäure wird wie in den Superphosphaten bestimmt.

4. Kali. 20 g Substanz werden in einer Porzellanschale mit etwa 150 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, der Rückstand nach Abgiessen der Lösung in einem Literkolben nochmals mit siedendem Wasser behandelt und nunmehr das Ganze in die Literflasche gespült und nach dem Abkühlen zur Marke aufgefüllt. 50 ccm der durch ein trocknes Faltenfilter filtrirten Lösung werden in einem Becherglase mit Chlorbariumlösung versetzt, so lange ein Niederschlag erfolgt; darauf mit Barythydratlösung im Ueberschuss versetzt. Nach dem Filtriren und Auswaschen versetzt man das Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak in geringem Ueberschuss filtrirt und wäscht heiss aus in eine Platinschale. Den Inhalt der Platinschale

dampft man auf dem Wasserbade oder über einem geeigneten Gasbrenner zur Trockne, erhitzt den Rückstand unter Vermeidung zu hoher Temperaturen bis zur vollständigen Verflüchtigung der Ammoniaksalze, wägt die erkaltete Schale, nimmt den Salzrückstand mit Wasser auf und filtrirt in eine kleine Porzellanschale. Auf je 0,1 g Salzrückstand setzt man 3,5 ccm Platinlösung zu und bestimmt das Kali als Kaliumplatinchlorid. Das Kaliumplatinchlorid mit 19,3 multiplicirt, giebt den procentischen Kaligehalt des Düngergemisches an.

Theerfarben.

Von

Dr. R. Nietzki,

Chemiker in der Anilinfarbenfabrik von Dr. Kalle in Biebrich.

Erste Abtheilung.

Die in der Theerfarbenfabrikation zur Verwendung kommenden Rohproducte und Halbfabrikate.

A. Rohproducte aus dem Steinkohlentheer.

Einleitung. Die Grundlage für die Fabrikation der Theerfarben bildet der bei der Leuchtgasfabrikation abfallende Theer. Die Aufarbeitung dieses Productes ist niemals Gegenstand der Farbenfabriken selbst. Besondere industrielle Etablissements, die Theerdestillationen, besorgen eine vorläufige Zerlegung desselben in seine Hauptbestandtheile, welche dann zum Theil in den Farbenfabriken selbst, zum grössten Theil aber noch in zweiten Fabriken, (Anilinfabriken, Anthracenreinigungen) für die Darstellung von Farbstoffen vorbereitet werden.

1. Benzol. [C_6H_6]

Das Benzol welches fast als der wichtigste der in der Farbenindustrie zur Verwendung kommenden Körper angesehen werden muss, bildet im reinen Zustande eine farblose, bei 80,5° siedende Flüssigkeit von 0,899 specifischen Gewicht bei 0°. In der Kälte erstarrt es zu einer bei + 3° schmelzenden Krystallmasse.

Obwohl gegenwärtig fast chemisch reines Benzol in der Technik zur Verwendung kommt, so werden doch häufig mit dem Namen „Benzol“ Gemenge bezeichnet, welche daneben noch die höheren Homologen desselben enthalten. Man spricht z. B. von leichtem und schwerem Benzol. Für die Handelswaare ist ausserdem eine Bezeichnung üblich, nach welcher die-

jenigen Mengen in Procenten ausgedrückt werden, welche unterhalb 100° überdestilliren. Gehen z. B. von einem Benzol 90 % bis zu 100° C. über, so wird das Benzol 90procentig genannt. Ausserdem verlangt man, dass beim Abdestilliren des Restes die Temperatur nicht über 120° steigen soll.

Die im Handel vorkommenden Rohbenzole sind vorzugsweise das 50procentige und das 90procentige. Dieselben zeigen bei der Destillation ungefähr folgendes Verhalten. Von 100 Theilen destilliren[1]):

Volumprocente

	50 % Benz.	90 % Benz.
bis 85° C.	0	20
- 90° -	5	52
- 95° -	25	12
- 100° -	20	6
- 105° -	14	5
- 115° -	17	3
- 120° -	13	0
Summa	94	98

Selbstverständlich drücken obige Zahlen keineswegs den wirklichen Gehalt an Benzol aus. Neben Benzol enthalten diese Rohbenzole Toluol, Xylol und wohl auch höhere aromatische Kohlenwasserstoffe. In früherer Zeit wurden diese Rohbenzole direct für die Darstellung der Anilinöle benutzt. Man stellte aus 50procentigem Benzol das Rothanilin, aus 90procentigem das Blauanilin dar. Heutzutage sind die Anforderungen, welche an die Aniline gestellt werden, erheblich gestiegen, und die Benzole werden deshalb vorher einer sehr sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen.

Für die Fabrikation des Blauanilins dient gegenwärtig ein nahezu chemisch reines Benzol. Einige Handelsmuster von diesem Product zeigten folgendes Verhalten bei der Destillation. Von 100 Theilen destillirten:

Volumprocente

Grad C.	1	2
von 78 bis 80	—	10
- 80 - 82	92	75
- 82 - 84	2	9
- 84 - 86	1	2
Summa	95	96

Auch für die Darstellung von Rothanilin wird gegenwärtig nur selten das rohe Gemenge von Benzol und Toluol verarbeitet. Man stellt gewöhnlich aus den getrennten Producten Anilin und Toluidin dar, und mischt diese in

[1]) Ueber Siedepunktsbestimmungen siehe unter „Anilinöl".

dem passenden Verhältnisse. Man begnügt sich für diesen Zweck jedoch meistens mit einer weniger sorgfältigen Reinigung der Kohlenwasserstoffe.

Im rohen Benzol kommt häufig Schwefelkohlenstoff, zuweilen auch Kohlenwasserstoffe der Fettreihe vor. Ersterer findet sich hauptsächlich im Vorlauf (Siedep. 47°). Schüttelt man solchen Vorlauf mit alkoholischem Ammoniak, und lässt die Flüssigkeit verdunsten, so kann man die Gegenwart des Schwefelkohlenstoffs nach dem Ansäuern durch die Rhodaneisenreaction erkennen[1]).

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe können unter Umständen denselben Siedepunkt besitzen, wie das Benzol, ihr specifisches Gewicht ist alsdann jedoch bedeutend niedriger (0,7). Dieselben sind am leichtesten dadurch zu erkennen, dass sie sich nicht nitriren lassen. Behandelt man solches Benzol mit Salpeter-Schwefelsäure, so werden alle aromatischen Kohlenwasserstoffe in höher siedende Nitroderivate verwandelt, aus denen sich die unveränderten Fettkohlenwasserstoffe leicht durch Destillation abscheiden lassen.

Das Benzol des Handels soll ausserdem farblos sein und beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure, diese nur schwach färben.

2. Toluol. [$C_7 H_8$]

Das reine Toluol bildet eine farblose, bei 111° siedende Flüssigkeit von 0,882 specifischem Gewicht bei 0°. Es erstarrt in der Kälte nicht (Unterschied vom Benzol). In der Farbentechnik dient es zur Darstellung des Toluidins, des Benzylchlorids, Benzalchlorids und Benzotrichlorids, somit auch indirect des Benzaldehyds, der Benzoësäure und der Zimmtsäure.

Für seine Untersuchung ist die Siedepunktsbestimmung allein maassgebend. Man findet gegenwärtig ein sehr reines Toluol im Handel.

Einige Muster destillirten innerhalb der nachstehenden Temperaturgrenzen.

Es destillirten %	1	2	3
Von 109—111	2	1	—
—112	85	97	95
—113	10	1	3
Summa	97	99	98

3. Xylol. [$C_8 H_{10}$]

Es existiren drei isomere Xylole:

I. Orthoxylol. Farblose, bei 140—141° siedende Flüssigkeit, liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei 102° schmelzende Orthotoluylsäure, und wird durch Chromsäure vollständig verbrannt.

[1]) $CS_2 + 2\,NH_3 = CSN(NH_4) + H_2S$.

II. Metaxylol. Bei 137° siedende Flüssigkeit, wird durch verdünnte Salpetersäure nicht angegriffen, durch Chromsäure zu Isophtalsäure oxydirt.

III. Paraxylol. Farblose, bei 15° schmelzende Krystalle. Siedepunkt 136—137°. Verdünnte Salpetersäure oxydirt es zu Paratoluylsäure (Schmelzpunkt 178°), Chromsäure zu Terephtalsäure.

Das aus dem Steinkohlentheer durch fractionirte Destillation abgeschiedene Xylol ist ein Gemenge der drei Isomeren. Nach den vorliegenden Angaben soll das Metaxylol den Hauptbestandtheil desselben ausmachen, doch scheinen hierin bei den verschiedenen Sorten erhebliche Schwankungen stattzufinden.

Das Xylol dient zur Darstellung des gegenwärtig in grossem Maassstabe angewandten Xylidins. Bei seiner Untersuchung hat man sich an die oben angegebenen Siedepunkte zu halten. Ueber die Rolle, welche die relativen Quantitäten der einzelnen Isomeren bei seiner Anwendung spielen, ist bis jetzt noch wenig bekannt.

4. Naphtalin. [$C_{10}H_8$]

Das Naphtalin bildet im reinen Zustande grosse farblose Krystallblätter von eigenthümlich unangenehmem Geruch. Es schmilzt bei 79,2° und siedet bei 218°, sublimirt jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroleumäther, leicht löslich in Benzol und heissem Alkohol.

Das Naphtalin dient in der Farbentechnik zur Darstellung der Naphtylamine, der Naphtole und der Phtalsäure.

Das gegenwärtig in den Handel kommende Naphtalin ist nahezu chemisch rein. Es soll völlig weiss, und ohne Rückstand flüchtig sein, den richtigen Schmelzpunkt zeigen und nahezu vollständig innerhalb eines Thermometergrades destilliren.

Das Naphtalin wird aus dem Schweröl der Theerdestillation gewonnen. Das bei längerem Stehen desselben auskrystallisirende Rohnaphtalin wird mit Petroläther gewaschen, dann successive mit verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge behandelt, und schliesslich durch fractionirte Destillation und darauf folgende Sublimation rein erhalten.

5. Anthracen. [$C_{14}H_{10}$]

Das Anthracen bildet im ganz reinen Zustande farblose Tafeln mit schön blauer Fluorescenz. Es schmilzt bei 213° und siedet oberhalb 360°. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich schwierig in Alkohol, Aether, Petroleumäther und kaltem Benzol, leicht dagegen in siedendem Benzol und Eisessig. Mit Pikrinsäure bildet es eine, aus Benzol in rothen Nadeln kry-

stallisirende, bei 170° schmelzende Verbindung. Wird es in Benzollösung längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt, so geht es in das in Benzol fast unlösliche, bei 244° schmelzende, polymere Paranthracen über. Durch oxydirende Agentien wird das Anthracen in Anthrachinon übergeführt.

Das Anthracen bildet, als Ausgangsmaterial für die Fabrikation des künstlichen Alizarins, eins der wichtigsten in der Theerfarbenindustrie zur Verwendung kommenden Rohmaterialien. Die Reinheit des in den Handel kommenden Productes ist ausserordentlich verschieden. Während das Rohanthracen nur etwa 30—40% Anthracen enthält, liefert die Anthracenreinigung ein Product von 80—90% und darüber. Bei solchen Verschiedenheiten in dem Gehalt ist eine möglichst genaue quantitative Bestimmung des Anthracengehaltes von der grössten Wichtigkeit.

Luck'sche Anthracenbestimmung. Von allen zu diesem Zweck vorgeschlagenen analytischen Methoden hat sich nur diejenige von Luck[1]) praktisch bewährt. Dieselbe beruht auf der Thatsache, dass das Anthracen durch Oxydation mit Chromsäure glatt in Anthrachinon übergeht, während die Verunreinigungen des Ersteren entweder vollständig verbrannt werden, oder sich zu sauren, in Alkalilauge löslichen Verbindungen oxydiren.

Die Ausführung des Verfahrens ist folgende: 1 g des zu untersuchenden Anthracens, wird in einem etwa 100 ccm fassenden Kolben gebracht und mit 45 ccm Eisessig übergossen. Der Kolben wird durch einen doppelt durchbohrten Kork geschlossen, in dessen einer Bohrung sich ein Tropftrichter befindet, während die andere mit einem Rückflusskühler in Verbindung steht, welcher hier auch durch eine gerade lange Glasröhre ersetzt werden kann. Man bereitet vorher eine Lösung von 2 Th. Chromsäure in 1 Th. Eisessig und 1 Th. Wasser, die man durch Abhitzenlassen und Decantiren von dem in der Chromsäure stets vorhandenen Bleisulfat trennt. Man bringt jetzt das Anthracen in dem Eisessig durch Kochen in Lösung, und lässt unter fortwährendem Kochen die Chromsäurelösung tropfenweise durch den Trichter hinzufliessen. Die Flüssigkeit färbt sich von Anfang sehr schnell dunkelgrün. Der Process ist beendigt, wenn sie durch einen Chromsäureüberschuss eine gelbgrüne Farbe annimmt, welche auch bei anhaltendem Kochen nicht verschwindet. Ein Tropfen davon erzeugt alsdann auf einer blanken Silbermünze nach einigen Minuten einen röthlichen Chromsäurefleck. Die Operation nimmt bis zur Erreichung dieses Punktes etwa 2 bis 3 Stunden in Anspruch. Man verdünnt jetzt mit 150 ccm Wasser und lässt 2 bis 3 Stunden stehen. Das nach dieser Zeit auskrystallisirende Anthrachinon wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, zuerst mit Wasser, alsdann mit heisser, sehr verdünnter Alkali-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. VI, 1347.

lauge und schliesslich wieder mit Wasser ausgewaschen. Man trocknet bei 100° und wägt. Das Anthrachinon muss von rein gelber Farbe sein und sich ohne Rückstand verbrennen lassen. Ist Letzteres nicht der Fall, so ist der Aschengehalt zu bestimmen und in Abzug zu bringen.

Nach Luck lösen 200 ccm verdünnter Essigsäure von der vorliegenden Stärke, 0,01 g Anthrachinon auf. Diese Menge ist deshalb zu der gefundenen hinzuzuaddiren. Das Moleculargewicht des Anthrachinon's ($C_{14}H_8O_2$) ist = 208, das des Anthracens ($C_{14}H_{10}$) = 178, man hat also das gefundene Anthrachinon mit $\frac{178}{208} = 0{,}8634$ zu multipliciren, um die gesuchte Anthracenmenge zu erfahren.

Von qualitativen Untersuchungen ist die Prüfung auf das für die Alizarinfabrikation sehr nachtheilige Carbazol zu erwähnen. Es verräth sich die Gegenwart dieses Körpers durch die grüne Färbung, welche das fragliche Product beim Auflösen in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure zeigt.

Aus dem Rohanthracen gewinnt man das reinere Product durch wiederholtes Abwaschen mit Petroleumäther und Sublimation mit überhitztem Wasserdampf. Das Anthracen wird zuletzt gewöhnlich noch über festem Kalihydrat destillirt. Durch diese Behandlung wird das Carbazol vollständig entfernt.

6. Nitrobenzol. [$C_6H_5NO_2$]

Das Nitrobenzol, wie dasselbe in der Theerfarbenindustrie Verwendung findet, ist nicht immer ein einheitliches Product. Man macht gewöhnlich den Unterschied von leichten und schwerem Nitrobenzol[1]), und bezeichnet mit ersterem Namen ein wirklich nahezu reines Nitrobenzol, mit letzterem ein Gemenge desselben mit Nitrotoluol und höheren Homologen. Das leichte Nitrobenzol wird aus nahezu reinem Benzol dargestellt und dient zur Fabrikation des Blauanilins, ausserdem auch noch zur Herstellung grauer Farbstoffe, der Nigrosine.

Reines Nitrobenzol bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von bittermandelölartigem Geruch. Es besitzt ein specifisches Gewicht von 1,20 bei 15° und einen Siedepunkt von 205°. In der Kälte erstarrt es zu einer bei + 3° schmelzenden Krystallmasse. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, mit starkem Alkohol, Aether und Benzol in jedem Verhältniss mischbar. Durch die meisten reducirenden Agentien wie Zinn und Salzsäure, Eisen und Essigsäure etc. wird es in Anilin, durch alkoholische Alkalilauge und Zinkstaub, in Azobenzol übergeführt.

---

[1]) Es bezieht sich dieser Ausdruck auf den Siedepunkt und nicht auf das specifische Gewicht.

Bei Untersuchung der Handelswaaren ist hauptsächlich der Siedepunkt maassgebend. Bei Destillation des Productes muss man sich vor Ueberhitzung der Kolbenwände hüten, da sonst zuweilen Explosionen erfolgen.

Einige Proben von leichtem Nitrobenzol zeigten folgende Siedepunkts- und specifische Gewichtsverhältnisse.

Spec. Gew. b. 15°	I. 1,209	II. 1,2084	III. 1,2076
Von 100 Th. destillirten bis 204°	2	12	—
- 206°	86,2	82	80
- 208°	6,8	3,5	15
Summa	95	97,5	95

Das schwere Nitrobenzol enthält ausserdem die beiden isomeren Nitrotoluole Ortho und Para, öfters auch noch höhere Homologe. Ueber seine quantitative Zusammensetzung resp. Siedepunkt lässt sich nichts Bestimmtes sagen, da sich diese, je nach dem Zweck zu dem es verwandt werden soll, richten. Im allgemeinen hat es ein specifisches Gewicht von 1,18 und siedet innerhalb der Grenzen von 220 bis 240°.

7. Nitrotoluol. $[C_7 H_7 NO_2]$

Von den drei isomeren Nitrotoluolen kommen für die Technik nur zwei in Betracht, nämlich:

I. Orthonitrotoluol. Gelbliche bei 222—225° siedende Flüssigkeit.

II. Paranitrotoluol. Farblose bei 54° schmelzende Krystalle. Siedepunkt 236°[1]).

In der Technik kommen wohl stets nur Gemenge beider Körper vor, wie sie durch directe Nitrirung des Toluols dargestellt werden. Dieselben besitzen wechselnde Zusammensetzung, enthalten jedoch meistens Orthonitrotoluol in vorwiegender Menge. Das Product dient ausschliesslich zur Darstellung des Toluidin's.

8. Nitronaphtalin. $[C_{10} H_7 NO_2]$

Von den bekannten Nitroderivaten des Naphtalins, kommt nur die α-Modification des Mononitronaphtalins zur technischen Verwendung. Das α-Nitronaphtalin dient ausschliesslich zur Darstellung des α-Naphtylamin's. Es bildet im reinen Zustande gelbe, in Alkohol und Aether leicht lösliche,

[1]) Metanitrotoluol findet sich nur in verschwindend kleinen Mengen in den Nitrirungsproducten des Toluols.

in Wasser unlösliche Prismen vom Schmelzpunkt 61°. Es siedet bei 304°. Für das technische Product ist der Schmelzpunkt maassgebend.

9. Dinitrobenzol. $[C_6H_4(NO_2)_2]$

Nur die Meta-Modification des Dinitrobenzols findet technische Verwendung. Sie dient ausschliesslich zur Herstellung des Phenylendiamin's, dem Zwischenproduct für die Darstellung des Chrysoidin's und des Phenylenbrauns.

Im reinen Zustande bildet das Metadinitrobenzol lange, gelbe, bei 90° schmelzende Nadeln. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser.

Das technische Product bildet gewöhnlich mehr oder weniger reine, gelb gefärbte Krystallkuchen. Es darf nicht stark mit Mononitrobenzol verunreinigt sein, welches sich leicht durch den Geruch, und durch den niedrigeren Schmelzpunkt des Productes verräth.

Geringe Verunreinigungen mit den beiden höher schmelzenden Isomeren Ortho und Para, dürfen vernachlässigt werden.

Das Dinitrobenzol wird durch Behandlung von Nitrobenzol mit Salpeterschwefelsäure, bei erhöhter Temperatur, dargestellt.

10. Anilinöl.

Die unter der Bezeichnung „Anilinöl" im Handel vorkommenden Producte sind sehr verschiedener Natur, je nach dem Zweck, für welchen sie dienen sollen. Ausser dem Anilin, kommen die isomeren Toluidine, sowie die Xylidine in derartigen Handelsproducten vor, und es ist von grosser Wichtigkeit, die einzelnen Bestandtheile qualitativ und quantitativ zu kennen.

Bevor wir auf die Untersuchung der technischen Producte eingehen, wird hier eine nähere Beschreibung der einzelnen, als Gemengtheile vorkommenden Basen, am Ort sein.

a) Anilin. $[C_6H_5NH_2]$

Das reine Anilin bildet eine farblose ölige Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruch, welche sich an der Luft allmählich braun färbt. Es erstarrt in der Kälte zu einer blättrigen, bei — 8° schmelzenden Krystallmasse, besitzt ein specifisches Gewicht von 1,036 bei 0° und von 1,027 bei 15°, und siedet bei 182°. Das Anilin mischt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss.

Schüttelt man es mit Wasser, so löst letzteres etwas davon auf.

Andererseits wird aber auch das Anilin dadurch wasserhaltig. Dieser Umstand ist namentlich von Wichtigkeit, weil das Anilin der Technik mit Wasserdämpfen destillirt, und von den Destillationswässern abgeschieden wird. Die gegenseitigen Löslichkeitsverhältnisse von Anilin und Wasser hat Alexejeff in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Temperatur	100 Theile Wasser lösen Anilin	Temperatur	100 Theile Anilin lösen Wasser
16°	3,1	8°	4,6
56°	3,5	25°	4,98
82°	5,1	39°	5,43
		68,6°	6,04

Die Lösung des Anilins ist ohne Wirkung auf geröthetes Lackmuspapier. Gleichwohl ist das Anilin eine gut characterisirte Base, welche sich mit einem Molekül einer einbasischen Säure zu gut krystallisirbaren Salzen verbindet. Dieselben zeigen sämmtlich saure Reaction, selbst wenn sie einen Ueberschuss der Base enthalten.

Zur Erkennung von freiem Anilin bei Gegenwart eines Anilinsalzes kann das Verhalten des ersteren zu Kupfersulfat dienen. Eine völlig säurefreie Kupfersulfatlösung wird durch freies Anilin grünlichbraun gefärbt, während Anilinsalze diese Reaction nicht zeigen. Es bietet diese Reaction, welche ziemlich empfindlich ist, ein einfaches Mittel, um Anilin genau mit einer Säure zu neutralisiren.

Von den Salzen des Anilins zeichnet sich das Sulfat durch Schwerlöslichkeit aus, während das Chlorhydrat in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Das Anilin zeigt folgende Reactionen:

Eine wässerige (nicht saure) Anilinlösung wird durch unterchlorigsaure Salze violett gefärbt. (Runge's Reaction.)

Eine Lösung von Anilin in concentrirter Schwefelsäure nimmt durch ein Körnchen Kaliumbichromat zuerst eine rothe, dann eine blaue Färbung an. (Beissenhirz'sche Reaction.)

Kaliumbichromat erzeugt in einer sauren Anilinsulfatlösung einen dunkelgrünen Niederschlag, welcher auf weiteren Zusatz des Reagens violett-schwarz wird (Anilinschwarz). Beim Erhitzen destillirt bei 127° schmelzendes Chinon über.

Mit Eisessig erhitzt wird das Anilin in bei 112° schmelzendes Acetanilid übergeführt.

Der Werth aller dieser Reactionen ist übrigens zweifelhaft, wenn es gilt, das Anilin in einem Gemisch von verschiedenen Basen nachzuweisen.

b) Toluidin. [$C_7H_7NH_2$]

I. Orthotoluidin. Farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit von 1,000 spec. Gew. bei 16° und einem Siedepunkt von 198°.

Die Wasserlöslichkeit ist einigermaassen dem Anilin analog. Ebenfalls gut charakterisirte Base, mit krystallisirbaren, sauer reagirenden Salzen, welche im allgemeinen das Verhalten der Anilinsalze zeigen.

Das Chlorhydrat ist leichter löslich, als das des Anilins, dagegen zeichnen sich das Nitrat und das Pikrat wieder von den entsprechenden Anilinverbindungen durch Schwerlöslichkeit aus. Das Oxalat löst sich in 250 Theilen Aether. (Unterschied vom Paratoluidin und vom Anilin.) Beim Kochen mit Eisessig liefert es ein bei 107° schmelzendes Acetylderivat.

Das Orthotoluidin verhält sich in sauerer schwefelsauerer Lösung gegen Chromsäure dem Anilin ähnlich, indem es eine dem Anilinschwarz analoge Substanz bildet. Beim Kochen entweicht bei 67° schmelzendes Toluchinon. (Nietzki.)

Wird eine Lösung von Orthotoluidin mit Aether geschüttelt, dann tropfenweise Chlorkalklösung hinzugefügt, wieder geschüttelt und schliesslich der Aether abgehoben und mit schwachsaurem Wasser zusammengebracht, so nimmt dieses eine purpurrothe Färbung an. (Rosenstiehl.)

Bringt man eine schwachsaure Orthotoluidinlösung mit reinem Paratoluylendiamin zusammen und fügt Eisenchlorid hinzu, so entsteht eine intensiv smaragdgrüne Färbung. (Nietzki.)

II. Metatoluidin. Kommt im Anilinöl nur spurenweise vor, und seine Gegenwart kann meist völlig vernachlässigt werden. Es ist dem Vorigen sehr ähnlich, siedet bei 197° und hat ein specifisches Gewicht von 0,998 bei 25°.

Wesentlich unterscheidet es sich durch den niedrigeren Schmelzpunkt seines Acetylderivates (65,5°). Die sonstigen Reactionen desselben sind noch wenig studirt. Bei der Oxydation liefert es, gleich dem Orthotoluidin, Toluchinon.

III. Paratoluidin. Farblose, bei 45° schmelzende Blättchen. Siedepunkt 198°. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Seine Reaction ist neutral, die der Salze sauer. Von letzterer ist das Chlorhydrat etwas schwerer löslich, als beim Orthotoluidin und Anilin. Pikrat und Nitrat sind leichter löslich. Dagegen zeichnet sich das Oxalat durch schwierigere Löslichkeit in Wasser und fast gänzliche Unlöslichkeit in Aether aus. Beim Kochen mit Eisessig giebt es ein bei 145° schmelzendes Acetylderivat.

Wird eine nicht zu saure Paratoluidinlösung vorsichtig mit Kaliumbichromat versetzt, so scheidet sich ein braunschillernder krystallinischer Niederschlag ab, welcher sich mit schmutzig violetter Farbe in Alkohol

löst. Beim Kochen mit einem Kaliumbichromatüberschuss findet keine Chinonbildung statt.

Ortho-, Meta- und Paratoluidin entstehen neben einander, wenn man Toluol nitrirt, und das Gemisch mit Essigsäure und Eisen reducirt. Ein solches Gemenge enthält gewöhnlich Orthotoluidin in überwiegender Menge, daneben ziemlich viel Paratoluidin, und nur geringe Mengen von Metatoluidin. Setzt man ein solches Gemenge der Winterkälte aus, so krystallisirt ein grosser Theil des Paratoluidin's heraus.

Ist eine vollständige Trennung erwünscht, namentlich wo es sich um Darstellung von möglichst reinem Orthotoluidin handelt, so ist die von Rosenstiehl vorgeschlagene Trennungsmethode durch partielle Sättigung die technisch am leichtesten ausführbare. Diese Methode beruht auf der Thatsache, dass das Paratoluidin stärkere basische Eigenschaften besitzt, als das Orthotoluidin. Fügt man zu einem Gemenge beider Basen so viel Schwefelsäure, dass nur ein Theil derselben dadurch gesättigt ist, so wird sich die Säure vorzugsweise auf das Paratoluidin werfen, und man erhält durch Uebertreiben des Restes mit Wasserdampf ein an Orthotoluidin reicheres Product. Durch öfteres Wiederholen gelingt es, ein nahezu chemisch reines Orthotoluidin zu erzielen, während aus dem an Paratoluidin reicheren Rückstand das Letztere durch Krystallisation abgeschieden werden kann.

c) Xylidin. [$C_8H_9NH_2$]

Die verschiedenen isomeren Xylidine sind noch wenig bekannt. Da man es in der Technik stets mit Gemengen zu thun hat, so sind dieselben bei den technischen Producten abgehandelt.

Technische Anilinöle.

Die technischen Anilinöle werden selten in den Farbenfabriken selbst dargestellt, sie sind meistens das Product besonderer Fabriken, der Anilinfabriken.

Obwohl es ausserordentlich wichtig ist, die Zusammensetzung eines Anilinöls quantitativ und qualitativ genau zu kennen, so fehlt es in der Praxis bis jetzt fast gänzlich an zuverlässigen analytischen Methoden, welche die Bestimmung aller einzelnen Bestandtheile ermöglichen.

In den meisten Fällen begnügt man sich mit der specifischen Gewichts- und Siedepunktsbestimmung, und sucht im Uebrigen empirisch festzustellen, ob das fragliche Oel zu dem bestimmten Zweck tauglich ist oder nicht.

Da die Siedepunktsbestimmung wohl das wichtigste Mittel ist, um beispielsweise in einem Gemisch von Anilin und Toluidin die beiden Componenten annähernd zu bestimmen, so wollen wir die Art und Weise ihrer

Ausführung etwas näher besprechen. Es genügt hier durchaus nicht, die Temperaturgrenzen festzustellen, innerhalb welcher das fragliche Product überdestillirt, es müssen vielmehr die Quantitäten festgestellt werden, die bei einer gewissen Temperatur übergehen.

Am zweckmässigsten bedient man sich der bekannten Fractionirkolben, welche mit einem passenden Kühler versehen auf ein Sandbad gssetzt werden. Als Vorlage dienen graduirte Cylinder, welche in Cubikcentimeter getheilt sind. In den Hals taucht ein Thermometer derart, dass die Kugel sich etwa ein Centimeter unterhalb des seitlich angesetzten Ausflussrohrs befindet. Man wendet etwa 200 ccm des Oels an und fängt bei langsamer Destillation die von Grad zu Grad übergehende Menge in einem besonderen Cylinder auf. Die zuerst übergehenden Tropfen werden dabei unberücksichtigt gelassen, da das Thermometer nicht sogleich die Temperatur des Dampfes annimmt. Dabei ist gleichzeitig auf einen Wassergehalt Rücksicht zu nehmen, welcher mit den ersten Partien überdestillirt. Es existiren gegenwärtig besondere Anilinthermometer im Handel, deren Scala erst bei 150° anfängt und in $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ Grade getheilt ist.

Man würde einen grossen Fehler begehen, wenn man aus den übergehenden Mengen einer Fraction direct auf den Procentgehalt an einer bei derselben Temperatur siedenden Substanz schliessen wollte. Die ganze Bestimmung hat vielmehr nur einen relativen Werth. Will man z. B. den Gehalt eines Gemisches von Anilin und Toluidin annähernd bestimmen, so würde man zweckmässig folgendermaassen verfahren müssen. Man bereitet sich verschiedene Gemische beider Basen von bekanntem Gehalt, destillirt diese für sich und beobachtet, welches derselben der zu untersuchenden Substanz in der Quantität der einzelnen Fractionen am nächsten kommt. Dabei ist möglichst in demselben Gefäss, mit demselben Thermometer und unter demselben Barometerstand zu arbeiten. Auch ist es nöthig, stets möglichst dieselbe Geschwindigkeit im Destilliren einzuhalten. Bei einiger Uebung wird man bald dasjenige Basengemisch herausfinden, dessen Zusammensetzung mit der des zu untersuchenden Oels annähernd übereinstimmt. Bei gewissen, stets wiederkehrenden Untersuchungen, wählt man ein Anilinöl, welches den gestellten Anforderungen entspricht, als Typ, und betrachtet diejenigen Producte als brauchbar, welche unter naheliegenden Verhältnissen destilliren.

Ausser den Siedepunktsbestimmungen sind noch die Bestimmungen des specifischen Gewichtes üblich, doch ist der Werth derselben noch mehr relativ als der der Ersteren. Im allgemeinen steht das specifische Gewicht im umgekehrten Verhältniss zum Siedepunkt.

Eine Verunreinigung von Anilinölen mit Nitrobenzol und Kohlenwasserstoffen, welche zuweilen vorkommt, lässt sich am leichtesten an der unvollkommenen Löslichkeit derselben in verdünnter

Salzsäure erkennen, mit noch grösserer Schärfe, wenn man die saure Lösung mit Aether ausschüttelt und diesen verdunstet.

Blauanilin.

Für die Umwandlung des Rosanilins in Anilinblau (Triphenylrosanilin) wird ein möglichst reines Anilin angewandt, da die höheren Homologen desselben meist trübe, röthliche Töne erzeugen. Die Fabrikation dieses Productes ist gegenwärtig denn auch derart vervollkommt, dass das zur Zeit in den Handel kommende Blauanilin als fast chemisch reines Anilin zu betrachten ist.

Einige Handelsmuster dieses Productes zeigten folgende Siedepunkts- und specifische Gewichtsverhältnisse:

	1	2	3	4	5
Spec. Gew. bei 15°	1,026	1,0252	1,0256	1,026	1,026
Es gingen über Volumprocente bis 180°	1	2	2	3	1
- 181°	2	4	4	4	4
- 182°	93	83	89	88	92
- 183°	2	7	2	2	2
- 184°	—	2	—	—	—
Summa	98	98	97	97	99

Mit Arsensäure oder Quecksilberchlorid erhitzt, dürfen aus dem Blauanilin neben schwarzvioletten, in Wasser unlöslichen Farbstoffen, nur ganz geringe Spuren von Rosanilin entstehen.

Das Blauanilin wird durch Reduction von möglichst reinem Nitrobenzol dargestellt. Die Hauptschwierigkeit bei seiner Fabrikation besteht in der Herstellung eines sehr reinen Benzols.

Roth Anilin.

Die Fabrikation des Rosanilins (Fuchsins) beruht bekanntlich auf der Oxydation eines Gemisches von Anilin und Toluidin mit Arsensäure oder Nitrobenzol. Das unter dem Namen „Anilin für Roth“ in den Handel kommende Anilinöl enthält nahezu auf 1 Theil Anilin 2 Theile Toluidin, und zwar meistens gleichviel von den beiden Isomeren Ortho und Para.

Ueber die vortheilhafteste Zusammensetzung eines Rothöls sind die Meinungen noch getheilt, doch haben die neueren Untersuchungen dargethan, dass ein Gemenge von Anilin und Orthotoluidin kein Rosanilin erzeugt, wohl aber ein Gemenge von Paratoluidin mit Anilin, und dass schliesslich das Orthotoluidin an der Reaction nur Theil nimmt, wenn gleichzeitig Paratoluidin zugegen ist. Demnach würde ein Gemenge von gleichen Molekülen Orthotoluidin, Paratoluidin und Anilin das günstigste Verhältniss sein. Wirklich kommt die Zusammensetzung der meisten Rothöle diesem Ver-

hältniss sehr nahe. Gewöhnlich begnügt man sich mit der Bestimmung des Siedepunktes. Da hochsiedende Basen, wie Xylidin, Phenylendiamin, Toluylendiamin etc. auf den Fuchsinprocess sehr nachtheilig wirken, so ist auf diese besonders Rücksicht zu nehmen, und in zweifelhaften Fällen das Product wiederholt durchzufractioniren.

Einige, den Anforderungen für den Arsensäureprocess entsprechenden Rothöle, zeigten folgende Destillations- und Dichtigkeitsverhältnisse.

	I	II	III	IV
Spec. Gew. bei 15°	1,01	1,009	1,008	1,001
Es destillirten Volumprocente bis 189°	27	27	19	12
- 191°	37	39	39	50
- 193°	17	17	21	20
- 195°	8	7	6	9
- 197°	3	5	6	5
- 199°	2	2	3	2
- 201°	1	—	—	1
- 203°	1	—	—	1
Summa	96	97	97	98

Durch Bestimmung der Siedetemperatur lässt sich zwar das Verhältniss von Anilin und Toluidin im Rothöl annähernd bestimmen, nicht aber das Verhältniss der beiden isomeren Toluidine zu einander. Für die Bestimmung der Letzteren sind verschiedene Methoden vorgeschlagen, doch haben dieselben stets nur einen relativen Werth.

Das Paratoluidin kann man nach dem von Merz und Weith angegebenen Verfahren in Form seiner schwerlöslichen Acetylverbindung abscheiden und wägen. Man kocht zu diesem Zweck etwa 10 bis 15 g des Oels mit der vierfachen Menge Eisessig 12 Stunden lang im Rückflusskühler und giesst dann die Masse in die achtzigfache Wassermenge des angewandten Oeles ein. Dabei scheidet sich das Acetylderivat des Paratoluidins aus, und kann nach längerem Stehen abfiltrirt, getrocknet und gewogen werden.

Monnet, Reverdin und Nölting schlagen eine Methode zur Bestimmung des Ortholuidins vor, welche sich auf die Thatsache stützt, dass das Pikrat dieser Base in Alkohol viel schwieriger löslich ist, als das des Anilins und Paratoluidins. Die Ausführung der Methode ist folgende: Man kocht in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 10 g des fraglichen Oels mit 200 g Alkohol und 23 g Pikrinsäure, bis Alles gelöst ist. Man lässt nun unter häufigem Schütteln erkalten, sammelt nach etwa 12 Stunden den Niederschlag auf einem Filter, wäscht mit 50 g Alkohol aus, trocknet und wägt. Diese Methode ist, ebenso wie die für Bestimmung des Paratoluidins angegebene, nur dann einigermaassen zuverlässig, wenn man die Resultate derselben mit denen vergleicht, welche unter gleichen Bedingungen

aus Gemischen von bekanntem Gehalt erzielt wurden. Man wird im allgemeinen finden, dass die Resultate um so unsicherer werden, je mehr das fragliche Product von dem gesuchten Körper enthält. So wurden z. B. in einem Gemisch, welches 75% Orthotoluidin enthielt, mittelst der Pikrinsäuremethode nur 58% gefunden. Die weiter unten beschriebene Rosenstiehl'sche Methode zur Bestimmung von Paratoluidin neben Orthotoluidin verliert bei Gegenwart von Anilin zwar viel an Genauigkeit, giebt aber immerhin noch bessere Resultate als die oben erwähnten.

Da das Anilin sich gegen ätherische Oxalsäurelösung dem Paratoluidin analog verhält, indem es wie dieses gefällt wird, so bestimmt man diese beiden Basen gemeinschaftlich durch Titration. Man wird keinen sehr grossen Fehler machen, wenn man das Mittel aus den Molekulargewichten Beider der Berechnung zu Grunde legt. Der bleibende Rest ist alsdann das Orthotoluidin. Bestimmt man das Anilin annähernd durch die Siedetemperatur, so erfährt man durch Subtraction die Menge des Paratoluidins.

Anilin für Safranin.

Für die Darstellung des Safranins wird gewöhnlich ein Anilinöl benutzt, welches vorzugsweise Orthotoluidin neben Anilin, daneben aber nur geringe Mengen Paratoluidin enthält. Man bedient sich häufig der sogenannten Fuchsinechappé's (des beim Fuchsinschmelzprocess abdestillirenden Anilinöls) zu diesem Zweck.

Das im Handel vorkommende Safraninöl ist in seinem Destillationsverhalten dem Rothöl ziemlich ähnlich, es enthält demnach etwa 2 Theile Toluidin auf 1 Theil Anilin. Es unterscheidet sich von jenem nur dadurch, dass hier das Orthotoluidin vorherrscht.

Flüssiges Toluidin.

Unter dem Namen „flüssiges Toluidin (auch Aniline lourde) kommt gegenwärtig ein Product in den Handel, welches aus einem Gemisch von Ortho- und Paratoluidin besteht. Meistens enthält dasselbe 30 bis 40% Paratoluidin neben 60—70% Orthotoluidin.

Die Siedepunkts- und specifischen Gewichtsverhältnisse ergaben sich bei einigen Handelssorten folgendermaassen.

Spec. Gew. bei 15°	I 1,010	II 1,000	III 1,002
Es destillirten Volumprocente von 193—195°	1	—	1
—197°	51,5	32,5	53,5
—199°	41,0	53,0	36,0
—200°	3,5	8	5,5
—202°	1,5	2	2
Summa	98,5	95,5	97

Da Ortho- und Parotoluidin fast denselben Siedepunkt besitzen, so lässt sich das Verhältniss derselben nicht durch Destillation bestimmen.

Für die quantitative Bestimmung beider Basen neben einander hat Rosenstiehl ein sehr brauchbares Verfahren angegeben, welches auf der verschiedenen Löslichkeit ihrer Oxalate beruht. Man stellt sich zur Ausführung dieser Bestimmungsmethode zuerst völlig alkoholfreien Aether dar, indem man denselben wiederholt mit Wasser wäscht, darauf über Chlorcalcium trocknet, und schliesslich über Natrium destillirt. Man löst im Liter Aether etwa 3 g krystallisirte Oxalsäure. Alsdann wägt man 0,2—0,4 g reines Paratoluidin genau ab, löst es in einem Kolben in 80—100 ccm des Aethers, und lässt jetzt von der ätherischen Oxalsäurelösung aus einer Bürette so lange hinzufliessen, als dadurch noch ein Niederschlag bewirkt wird. Das richtige Treffen dieses Punktes erfordert einige Uebung, namentlich da der Niederschlag zuletzt erst nach einigem Stehen und Schütteln erscheint, und sich dann fest an die Wände des Gefässes setzt. Man muss zuletzt eine kleine Probe in ein Reagensglas abfiltriren, und versuchen, ob ein Tropfen Oxalsäurelösung nach einigem Schütteln und Reiben an den Wänden noch eine Trübung bewirkt. Hat man diesen Punkt gefunden, so lässt sich daraus leicht der Titer für die Oxalsäurelösung berechnen. Man verfährt alsdann mit der zu untersuchenden Substanz genau wie vorhin mit dem Paratoluidin, und berechnet aus der verbrauchten Menge der Oxalsäurelösung den Gehalt an dieser Base.

Wie schon oben erwähnt, verhält sich das Anilin dem Paratoluidin analog, macht jedoch die Bestimmung des Orthotoluidins aus dem Rest weniger genau. Lorenz modificirt das Verfahren derart, dass er die mit einem geringen Oxalsäureüberschuss gefällte Lösung abfiltrirt, mit Aether auswäscht, den Niederschlag in $^1/_{10}$ Natronlauge löst und mit $^1/_{10}$ Normalsäure zurücktitrirt. Da die an Toluidin gebundene Oxalsäure auf Lackmus wie freie wirkt, so lässt sich der Gehalt des Niederschlages an derselben mit genügender Schärfe bestimmen. Aus der Formel des Toluidinoxalats: $(C_7H_9N)_2C_2H_2O_4$ lässt sich alsdann leicht der Gehalt an Paratoluidin berechnen.

11. Xylidin.

Das Xylidin ist erst seit wenigen Jahren in die Farbenindustrie eingeführt, und wird gegenwärtig in kolossalem Maassstäbe zur Darstellung rother Azofarbstoffe verwendet.

Das im Handel vorkommende Product ist meistens ein Gemenge verschiedener Isomere. Dasselbe siedet meistens innerhalb der Grenzen von 210 und 218° und geht der grösseren Quantität nach, gegen 215° über. Von seinen Salzen, die im allgemeinen denen des Anilins und Toluidins

ähnlich sind, zeichnet sich das Nitrat durch Schwerlöslichkeit und Krystallisationsfähigkeit aus.

In einer sauren Lösung von Xylidinsulfat, erzeugt Kaliumbichromat einen braunen Niederschlag. Beim Erhitzen entweicht bei 125° schmelzendes Xylochinon, welches durch Erwärmen mit schwefliger Säurelösung in ein in Wasser schwerlösliches Hydrochinon vom Schmelzpunkt 212° übergeführt wird. Das Xylidin wird einerseits durch Reduction des im Steinkohlentheer vorkommenden Xylols dargestellt, andererseits erhält man es durch molekulare Umlagerung von Methyltoluidin. Wird das Chlorhydrat dieser Base, oder die zur ihrer Bildung dienenden Substanzen (salzsaures Toluidin und Methylalkohol) in geschlossenen Autoclaven längere Zeit einer Temperatur von gegen 300° ausgesetzt, so tritt die ursprüngliche an den Ammoniakrest gebundene Methylgruppe in den Benzolkern ein.

12. Methylanilin.

Die Methylirungsproducte des Anilins werden in grossem Maassstabe zur Darstellung violetter und grüner Farbstoffe angewendet. Vor Allem ist es das Dimethylanilin dessen Darstellung und Untersuchung von der grössten Wichtigkeit für die Farbenindustrie ist, während dem Monomethylanilin eine untergeordnete Bedeutung zukommt.

a) Monomethylanilin [$C_6H_5NH.CH_3$]. Bildet im reinen Zustande eine ölige Flüssigkeit von 0,976 specifischem Gewicht bei 15° und einem Siedepunkt von 190—191°. Es ist eine schwache Base und bildet mit Säuren leichtlösliche, schwierig krystallisirbare Salze. Mit Essigsäureanhydrid zusammengebracht, erhitzt es sich stark, und bildet ein bei 100° schmelzendes Acetylderivat. Eine Lösung von Monomethylanilin in einem Ueberschuss verdünnter Salzsäure scheidet auf Zusatz von Natrium- oder Kaliumnitrit das Methylphenylnitrosamin in Form eines grüngelben, in Säuren unlöslichen Oels ab, aus dem sich durch Reductionsmittel wieder Methylanilin regeneriren lässt.

Das Monomethylanilin wird nur selten zur Darstellung violetter Farbstoffe verwandt, sein Nachweis ist jedoch von grosser Bedeutung, weil es häufig als unliebsame Verunreinigung im technischen Dimethylanilin vorkommt. Es wird im Grossen durch Erhitzen gleicher Moleküle von salzsaurem Anilin und Methylalkohol auf 200° dargestellt. Das so erhaltene Rohproduct enthält meistens Anilin und Dimethylanilin, von denen sich das Erstere durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure als Anilinsulfat abscheiden lässt, während das zweite meist vernachlässigt wird.

b) Dimethylanilin [$C_6H_5N(CH_3)_2$]. Bildet im reinen Zustande eine ölige bei 192° siedende Flüssigkeit von charakteristischem unangenehmen Geruch und einem specifischen Gewicht von 0,9553 bei 15°. In der Kälte

erstarrt es zu einer bei + 0,5° schmelzenden Krystallmasse. Es ist eine schwache Base, deren Salze nicht krystallisiren. Essigsäureanhydrid mischt sich damit ohne Temperaturerhöhung und Einwirkung.

Das Dimethylanilin dient gegenwärtig zur Darstellung des Methylvioletts sowie des Bittermandelölgrüns, und gehört deshalb zu den wichtigsten, in der Farbenindustrie zur Verwendung kommenden Materialien.

Kupfersalze und chlorsaures Kali erzeugen in der schwachsauren Lösung desselben einen violetten Farbstoff (Methylviolett). Natriumnitrit färbt die salzsaure Lösung gelb, ohne sie zu trüben, bei genügender Concentration scheiden sich gelbgrüne Krystalle von salzsaurem Nitrosodimethylanilin ab. Wird letzterer Körper unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff reducirt, und bei Gegenwart eines Ueberschusses des Letzteren Eisenchlorid hinzugefügt, so entsteht ein schön blauer Farbstoff (Methylenblau).

Für die Untersuchung des Dimethylanilins ist die Siedepunktsbestimmung allein nicht ausreichend, da dasselbe vom Monomethylanilin in dieser Hinsicht wenig verschieden ist, doch ist diese immerhin mitzubeachten.

Verschiedene technische Dimethylaniline zeigten folgendes Verhalten in Siedetemperatur und specifischem Gewicht:

Spec. Gewicht bei 15°	1 0,9690	2 0,9618
Es gingen über Volumprocente bei 190—191°	10	13
—192°	78	76
—193°	6	5
—194°	1	1
—195°	1	—
Summa	96	95

Als Verunreinigungen des Dimethylanilins sind besonders zu beachten: Anilin, Monomethylanilin und Monomethyltoluidin (letzteres durch molekulare Umlagerung bei zu hoher Temperatur entstanden), ferner höhere Condensationsproducte, welche von Verunreinigungen des angewandten Holzgeistes herrühren. Letztere sind durch ein Steigen der Siedetemperatur wahrzunehmen.

Anilin lässt sich durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als krystallinisches Sulfat abscheiden.

Monomethylanilin ist wohl eine stete Verunreinigung des Productes, deren Menge von $\frac{1}{2}$ bis zu 5% und darüber schwankt.

Für die quantitative Bestimmung dieser Base, welche von grosser Wichtigkeit ist, haben Boasson und Nölting eine sehr brauchbare Methode angegeben. Dieselbe beruht auf dem schon oben erwähnten verschiedenen

Verhalten der secundären und tertiären Basen gegen salpetrige Säure. Während die Erstere in Aether lösliche, nicht basische Nitrosamine bilden, tritt bei den Letzteren die Nitrosogruppe in den Benzolkern ein. Die entstandenen Nitrosokörper besitzen Basencharakter und bilden in Aether unlösliche Salze, lassen sich daher leicht von den entstandenen Nitrosaminen trennen.

Die von den genannten Chemikern nur im Princip angedeutete Methode lässt sich auf nachstehende Weise praktisch ausführen. Man löst 30 g Dimethylanilin in 80 g conc. Salzsäure und etwa $^1/_2$ l Wasser. Bei guter Kühlung lässt man eine wässrige Lösung von 38 g Natriumnitrit hinzufliessen und schüttelt nach einiger Zeit wiederholt mit Aether aus. Letzterer wird auf einem Uhrglas verdunstet, das rückständige Oel über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Die Menge des gefundenen Nitrosamins mit 0,786 multiplicirt ergiebt die Menge des Monomethylanilins.

13. Diphenylamin. $[(C_6H_5)_2NH]$

Das Diphenylamin bildet im reinen Zustande farblose, blumenartig riechende Blätter vom Schmelzpunkt 54° und Siedepunkt 310°. Es ist eine sehr schwache Base, deren Salze schon durch Wasser zersetzt werden. Es löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt, giebt es ein bei 103° schmelzendes Acetylderivat. Salpetrige Säure führt es in ein Nitrosamin über. Rauchende Salpetersäure bewirkt unter heftiger Einwirkung die Bildung von Hexanitrodiphenylamin. Mit Oxalsäure oder Chlorkohlenstoff erhitzt, bildet es einen prachtvoll blauen Farbstoff (Diphenylaminblau). Salpetersäurehaltige Schwefelsäure färbt es ebenfalls prachtvoll blau.

In der Technik dient es einerseits zur Darstellung des Diphenylaminblaus, andererseits von orangegelben Azofarben, sowie des Hexanitrodiphenylamins.

Das Diphenylamin des Handels soll ziemlich farblos sein, keinen unangenehmen Geruch besitzen, annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeigen, und sich an der Luft nicht schnell bräunen. Es wird durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Anilin auf 230° unter Druck dargestellt.

14. Methyldiphenylamin. $[(C_6H_5)_2N.CH_3]$

Bei 282° siedende dickliche Flüssigkeit von schwachem Basencharakter. Seine Salze werden sehr leicht durch Wasser zerlegt. Durch Salpeterschwefelsäure wird es violett gefärbt. Oxalsäure und Chlorkohlenstoff führen es ebenso wie das Diphenylamin in blaue Farbstoffe über. Das Methyldiphenylamin wird durch Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit Methylalkohol in geschlossenen Gefässen auf 250—300° dargestellt.

15. Naphtylamin. [$C_{10}H_7 . NH_2$]

Von den beiden isomeren Naphtylaminen fand bis vor kurzer Zeit nur die Alphamodification technische Verwendung, während die β-Modification ihrer schwierigen Darstellung wegen noch als chemische Rarität betrachtet wurde. Nunmehr ist es gelungen, auch das β-Naphtylamin technisch herzustellen, und in die Farbenindustrie einzuführen.

I. α-Naphtylamin. Bildet im reinen Zustande farblose bei 50° schmelzende Blättchen von sehr unangenehmem Geruch. Es sublimirt leicht und siedet bei 300°. In Wasser ist es schwierig, in Alkohol und Aether leicht löslich. An der Luft bräunt es sich ziemlich schnell, jedoch im reinen Zustande weniger als im unreinen. Als ziemlich starke Base verbindet es sich mit Säuren zu gut krystallisirbaren Salzen. Letztere sind weit schwieriger löslich als die den Basen der Benzolreihe zugehörigen.

Mit Eisessig behandelt giebt es ein bei 159° schmelzendes Acetylderivat. Es findet gegenwärtig zur Darstellung von rothen Azofarbstoffen, hie und da auch noch für die des Binitronaphtols Verwendung. Technisches Naphtylamin kommt gewöhnlich in Gestalt von mehr oder weniger bräunlich gefärbten zusammengeschmolzenen Kuchen in den Handel. Bei seiner Untersuchung kommt hauptsächlich der Schmelzpunkt in Betracht, ausserdem die völlige Löslichkeit in Säuren. Bei seiner Auflösung in heisser verdünnter Salzsäure dürfen keine braunen theerartigen Producte zurückbleiben.

Eine Lösung von salzsaurem α-Naphtylamin giebt mit Eisenchlorid und andern Oxydationsmitteln einen violetten Niederschlag. (Nach H. Schiff Oxynaphtylamin.) (? d. Ref.)

Salpetrige Säure und deren Salze bewirken in nicht zu saurer Lösung einen braunrothen Niederschlag von Amidoazonaphtalin. Ist die Lösung sehr sauer, so bildet sich nur Diazonaphtalin.

Das α-Naptylanilin wird aus dem Naphtalin in analoger Weise gewonnen, wie das Anilin aus dem Benzol.

Durch Behandlung des Naphtalins mit Salpeterschwefelsäure entsteht α-Nitronaphtalin, welches durch Reduction mit Eisen und Salzsäure in Naphtylamin übergeführt wird.

II. β-Naphtylamin unterscheidet sich von dem Vorherigen durch den weit höhern Schmelzpunkt sowie durch das Fehlen des unangenehmen Geruchs. Es bildet im reinen Zustande bei 112° schmelzende, farb- und geruchlose Blättchen, welche leicht sublimiren, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Es bräunt sich an der Luft nicht. Mit Essigsäure giebt es ein bei 132° schmelzendes Acetylderivat. Seine Salze sind gut krystallisirbar, und im allgemeinen etwas weiter löslich, als die des α-Naphtylamins. In ihrer Lösung erzeugen Oxydationsmittel keine

charakteristische Farbenreaction. Salpetrige Säure giebt darin einen ziegelrothen Niederschlag von β-Amidoazonaphtalin, in sehr sauren Lösungen entsteht gleichfalls nur die Diazoverbindung.

Das technisch dargestellte Product, bildet gewöhnlich harte, zusammengeschmolzene Massen. Es soll nicht nach α-Naphtylanilin riechen, annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich möglichst vollständig in verdünnter Salzsäure lösen. Als Verunreinigungen kommen Naphtol und Dinaphtylamin vor, welche sich beide durch die Unlöslichkeit in verdünnter Salzsäure verrathen. Das β-Naphtylamin, wird hie und da zur Darstellung rother Azofarbstoffe angewendet.

Das β-Naphtylamin, welches früher nur auf grossen Umwegen aus dem Bromnitro-acetnaphtalid zu erhalten war, wird jetzt technisch durch Erhitzen von β-Naphtol mit Ammoniak, oder von Naphtolnatrium mit Salmiak auf über 200° dargestellt.

16. Phenol (Carbolsäure). [$C_6H_5 . HO$]

Ganz reines Phenol bildet eine farblose, bei 42° schmelzende Krystallmasse. Ganz geringe Verunreinigungen, z. B. eine Spur Wasser, drücken den Schmelzpunkt des Körpers bedeutend herunter. Das Phenol hat einen eigenthümlich scharfen Geruch, siedet bei 181,5°, hat ein specifisches Gewicht von 1,066 und löst sich in etwa 15 Theilen Wasser. Phenol vermag ebenfalls Wasser aufzunehmen, und verliert dadurch schliesslich die Eigenschaft zu krystallisiren. Wässrige Phenollösungen färben sich mit Eisenchlorid violett, und geben mit Bromwasser einen gelblich-weissen Niederschlag von Tribromphenol. Durch Salpetersäure wird das Phenol je nach dem Grade der Concentration in Mono-, Di- oder Trinitrophenol übergeführt. Mit Oxalsäure und Schwefelsäure erhitzt, bildet es einen rothen Farbstoff (Rosolsäure).

Das Phenol dient in der Farbentechnik zur Herstellung der Pikrinsäure, der Rosolsäure, der Anisol- und einiger anderen Azofarbstoffe.

In der Technik kommt gewöhnlich die sogenannte „weisse krystallisirte Carbolsäure“ zur Verwendung. Dieselbe schmilzt etwa gegen 30° und siedet zwischen 183 und 186°.

17. Kressol (Kressylalkohol). [$C_7H_7 . HO$]

Es existiren drei isomere Kressole:

I. Orthokressol. Farblose bei 31—31,5° schmelzende Krystallmasse. Siedepunkt 185°. Bildet bei längerem Schmelzen mit Kalihydrat, Salicylsäure.

II. Metakressol. Farblose bei 201° siedende Flüssigkeit. Geht in der Kalischmelze in Metaoxybenzoësäure über.

III. Parakressol. Farblose Prismen vom Schmelzpunkt 36°; Siedepunkt 199°. In Wasser schwer löslich, giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Schmelzendes Kali verwandelt es in Paraoxybenzoësäure.

Das aus dem Steinkohlentheer gewonnene Kressol ist hauptsächlich ein Gemenge von Ortho- und Parakressol, und enthält meistens noch höhere Homologen. Es findet in der Farbentechnik nur wenig Verwendung, da das früher daraus dargestellte Binitrokressol kaum noch in den Handel kommt.

Das Kressol ist ein wenig verwerthbares Nebenproduct bei der Darstellung des Phenol's aus der rohen Carbolsäure, und wird von diesem durch fractionirte Destillation getrennt.

18. Naphtol. [$C_{10} H_7 . HO$]

Die bekannten Modificationen des Naphtol's α und β finden beide eine ausgedehnte technische Verwendung. Namentlich ist das β-Naphtol durch die Entdeckung der Azofarbstoffe zu einem ausserordentlich wichtigen Material für die Farbenindustrie geworden.

I. α-Naphtol. Bildet farblose bei 94° schmelzende Nadeln. In kaltem Wasser ist es wenig, in heissem etwas leichter, in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich. Sein Verhalten gegen Alkalien ist das eines Phenols. Kaustische Alkalien lösen es leicht, und bilden damit krystallinische Phenolate, aus denen das Naphtol jedoch schon durch Kohlensäure oder Salmiak gefällt wird.

Das α-Naphtol lässt sich bei 278—280° unter geringer Zersetzung destilliren. Das technische Product stellt geschmolzene krystallinische Massen dar. Sein Schmelzpunkt ist gewöhnlich etwas niedriger als oben angegeben.

Für seine Untersuchung gilt im allgemeinen das unten beim β-Naphtol gesagte, doch steht das gegenwärtig in den Handel kommende Product dem Letzteren an Reinheit gewöhnlich bedeutend nach.

Es dient augenblicklich nur noch selten zur Darstellung von Azofarbstoffen, und findet hauptsächlich für die Herstellung des Binitronaphtol's und dessen Sulfosäuren Verwendung.

II. β-Naphtol. Bildet im reinen Zustande farblose, bei 128° schmelzende Blättchen. Es siedet unter geringer Zersetzung bei 285—290°, und sublimirt schon bei viel niedrigerer Temperatur. Es löst sich schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Aether. Gegen Alkalien verhält es sich dem α-Naphtol analog.

Das β-Naphtol ist gegenwärtig in grosser Reinheit im Handel. Das technische Product bildet meistens fast farblose, geschmolzene Massen von blättrig krystallinischer Textur.

Vor Allem ist bei seiner Untersuchung auf den Schmelzpunkt, sowie auf das äussere Ansehen Rücksicht zu nehmen. Es soll möglichst farblos sein, und sich an der Luft nicht bräunen. Ausserdem soll es sich bis auf einen geringen Rückstand in verdünnter Alkalilauge zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit lösen. Der verbleibende Rückstand kann getrocknet und gewogen werden.

Auch ist auf einen Wassergehalt Rücksicht zu nehmen, der sich am leichtesten durch beginnende Destillation einer grösseren Menge quantitativ feststellen lässt. Das β-Naphtol wird jetzt in kolossalem Maassstabe für die Herstellung rother und orangegelber Azofarbstoffe verwandt.

Beide Naphtole werden durch Schmelzen ihrer correspondirenden Naphtalinsulfosäuren mit Natronhydrat dargestellt. Letztere Sulfosäuren entstehen durch Behandlung des Naphtalins mit concentrirter Schwefelsäure, und zwar entsteht, je nach der eingehaltenen Temperatur die Eine oder Andere derselben. So entsteht bei einer Temperatur von wenig über 100°, fast nur die dem α-Naphtol entsprechende Säure. Diese geht bei einer Temperatur von 160 bis 200° ziemlich vollständig in die dem β-Naphtol entsprechende Monosulfosäure über.

19. Resorcin. $[C_6H_4(HO)_2]$

Das reine Resorcin bildet farblose durchsichtige rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 110°. Es destillirt unter partieller Zersetzung bei 271°, löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich schwierig in heissem Benzol. Seine wässrige Lösung besitzt einen süsslichen Geschmack, und wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Erhitzt man Resorcin mit Phtalsäureanhydrid bis gegen 200°, so löst sich die Schmelze in schwacher Alkalilauge oder Ammoniak mit prachtvoll grüner Fluorescenz. (Fluoresceïn.)

Das Resorcin des Handels ist gegenwärtig ziemlich rein. Bildet dasselbe eine wenig gefärbte, trockne Krystallmasse, welche sich an der Luft nicht bräunt, so ist dieses die beste Garantie für seine Reinheit. Es soll ausserdem den richtigen Schmelzpunkt zeigen, sich in Wasser klar mit nur geringer Färbung lösen, und nicht, oder doch nur schwach nach Phenol riechen. Ein Wassergehalt ist durch Trocknen einer zerriebenen Probe über Schwefelsäure festzustellen. Es dient in der Farbentechnik hauptsächlich zur Darstellung der Eosinfarbstoffe, hin und wieder auch von Azofarbstoffen.

Das Resorcin entsteht durch Schmelzen der verschiedenen Benzoldisulfosäuren mit Natronhydrat. Es wird nach dem Ansäuern der Schmelze mit Aether oder Amylalkohol ausgeschüttelt, und durch Destillation mit überhitzten Wasserdampf gereinigt.

20. Sulfanilsäure (Amidobenzolsulfosäure). [$C_6H_7NSO_3$]

Die Sulfanilsäure bildet das Zwischenproduct bei der Darstellung verschiedener Azofarbstoffe, so namentlich des Naphtolorange und Diphenylaminorange.

Sie bildet im reinen Zustande farblose, wasserhaltige Krystalle, welche über 100° verwittern und wasserfrei werden. In kaltem Wasser ist sie wenig, in heissem verhältnissmässig leicht löslich. Mit Alkalien bildet sie leicht lösliche, gut krystallisirende Salze, welche durch Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt werden. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert sie Chinon.

Das technisch dargestellte Product ist häufig etwas grau gefärbt. Es soll sich ohne erheblichen Rückstand in verdünnter Alkalilauge lösen und keine stark gefärbten Lösungen bilden.

Da die Sulfanilsäure eine ziemlich starke Säure ist, so lässt sich ihr Gehalt alkalimetrisch bestimmen. Dabei ist die häufig vorkommende Verunreinigung mit freier Schwefelsäure zu berücksichtigen. Man kann diese für die Titration dadurch unschädlich machen, dass man die abgewogene Substanz mit Chlorbariumlösung befeuchtet und auf dem Wasserbade die in Freiheit gesetzte Salzsäure verjagt. Man löst alsdann in einem gemessenen Volum von überschüssiger Normallauge auf, und titrirt mit $^1/_{10}$ Normalsäure zurück. 1 ccm verbrauchter Normallauge entspricht 0,173 g Sulfanilsäure. Zieht man die Gewichtsanalyse vor, so hätte man, nachdem vorher der Gehalt an Schwefelsäure mittels Chlorbarium bestimmt worden war, die Substanz mit Soda und Salpeter zu verpuffen, und im Uebrigen wie bei jeder Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen zu verfahren. Zieht man alsdann den in der Form von Schwefelsäure vorhandenen Schwefel von der gefundenen Zahl ab, so lässt sich aus dem Rest leicht die Sulfanilsäure berechnen ($S = 32$; $C_6H_7NSO_3 = 173$).

Die Sulfanilsäure wird durch Erhitzen von Anilin mit schwach rauchender Schwefelsäure dargestellt.

21. Benzylchlorid. [C_7H_7Cl]

Das Benzylchlorid bildet im reinen Zustande eine farblose, bei 176° siedende Flüssigkeit, von scharfem, zu Thränen reizendem Geruch. Da das Chloratom des Benzylchlorids sich an dem Kohlenstoff der Methylgruppe befindet, so nähert sich dieses in seinem Charakter den Alkylchlorüren der Fettreihe, und vermag sein Chlor leicht gegen andre Atomgruppen auszutauschen. Auf diesem Verhalten beruht seine Anwendung für die Darstellung von Benzylderivaten, vor Allem der benzylirten Methylviolette.

Das in der Technik zur Verwendung kommende Product, ist weit davon entfernt, reines Benzylchlorid zu sein. Es enthält neben Benzalchlorid und Spuren von Benzotrichlorid gewöhnlich noch im Benzolkern gechlorte Producte, ausserdem aber häufig noch unverändertes Toluol.

Da alle diese Verunreinigungen mit Ausnahme des Toluols einen höheren Siedepunkt zeigen, das letztere aber viel niedriger siedet, so sind hauptsächlich die Destillationsgrenzen zu beobachten. Hierbei ist zu beachten, dass selbst reines Benzylchlorid, namentlich wenn es feucht ist, sich bei der Destillation etwas zersetzt.

Eine Probe von technischem Benzylchlorid siedete folgendermaassen:

Von 100 Theilen	
destillirten bis 155°	1
- 160°	2
- 165°	10
- 170°	10
- 176°	45
- 180°	6
- 185°	9
- 200°	11
Summa	94

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY

Sicherer ist eine Chlorbestimmung, welche am Besten nach der Cariusschen Methode durch Erhitzen der Substanz mit starker Salpetersäure und Silbernitrat, im geschlossenen Rohr auf etwa 200°, auszuführen ist.

Eine Verunreinigung mit Benzotrichlorid verräth sich durch die grüne Färbung, welche das Product beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Chlorzink giebt. (Malachitgrün.)

Im Allgemeinen darf man an ein technisches Benzylchlorid keine zu hohen Anforderungen auf Reinheit stellen.

Es dient, ausser zur Darstellung des erwähnten benzylirten Violetts, noch zur Herstellung von Bittermandelöl und Benzoësäure. Ausserdem wurden Farbstoffe durch Einwirkung seiner Nitroderivate auf aromatische Basen, dargestellt.

Das Benzylchlorid wird durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Toluol dargestellt. Man leitet das gasförmige Chlor gewöhnlich so lange ein, bis das Product die durch die Theorie bedingte Gewichtszunahme erlitten hat.

22. Benzalchlorid (Benzylenchlorid). $[C_7 H_6 Cl_2]$

Das reine Benzalchlorid bildet eine farblose, bei 206° siedende Flüssigkeit, von scharfem Geruch. Technisches Benzalchlorid, welches zur Darstellung von Bittermandelöl, Benzoësäure und Zimmtsäure dient, lässt bis jetzt an Reinheit sehr viel zu wünschen übrig. Man kann sich begnügen,

wenn dasselbe annähernd den obigen Siedepunkt und einen seiner Formel nahe kommenden Chlorgehalt zeigt.

Es wird analog dem Benzylchlorid durch weiter gehende Chlorirung des Toluols dargestellt.

23. Benzotrichlorid (Phenylchloroform). [$C_7 H_5 Cl_3$]

Im reinen Zustande eine farblose bei 213—214° siedende Flüssigkeit. Das Benzotrichlorid hat vorübergehend eine Rolle in der Farbenchemie gespielt, weil es das erste Ausgangsmaterial zur Darstellung des Malachitgrüns bildete. Es ist aber augenblicklich fast ganz durch den Bittermandelölprocess verdrängt worden, namentlich wohl, weil die Darstellung eines reinen Benzotrichlorids technisch nicht leicht ausführbar ist.

Von den technischen Producten gilt dasselbe, was vom Benzyl und Benzalchlorid gesagt wurde. Hauptsächlich ist dasselbe nicht frei von im Benzolkern chlorirten Producten zu erhalten.

Die Darstellung des Benzotrichlorids ist der des Benzyl- und Benzalchlorids analog. Die Chlorirung wird hier noch länger fortgesetzt, als bei Letzterem, und das Product schliesslich im Vacuum rectificirt.

24. Benzaldehyd (Bittermandelöl). [$C_6 H_5 COH$]

Der Benzaldehyd bildet im reinen Zustande eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,0504 spec. Gewicht und einem Siedepunkt von 180°, welche sich nicht mit Wasser, in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischt. Er zeigt den allgemeinen Charakter der Aldehyde: An der Luft oxydirt er sich ziemlich schnell zur Benzoësäure, mit saurem schwefligsaurem Natron verbindet er sich zu einer krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Verbindung. Durch Wasserstoff im status nascens wird er in Benzylalkohol übergeführt. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge liefert er Benzylalkohol und Benzoësäure.

Der Benzaldehyd wird gegenwärtig in grossem Maassstabe für die Herstellung von grünen Farbstoffen fabricirt, und kommt in ziemlicher Reinheit in den Handel. Für seine Untersuchung bietet die Bestimmung des Siedepunktes und specifischen Gewichts einen Anhalt, dieselben sind jedoch dafür keineswegs ausreichend. Vor Allem werden diese Kriterien durch die stets sich bildende Benzoësäure beeinflusst. Um die Bildung derselben bei der Destillation zu verhindern, sollte man diese stets in einem Strom von Kohlensäure oder Wasserstoff vornehmen.

Man schüttelt ferner eine Probe des Productes mit einem Ueberschuss von conc. Natriumbisulfitlösung. Der entstehende Krystallbrei wird mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Während sich der

Benzaldehyd mit dem Natriumsulfit verbindet, gehen alle Verunreinigungen, mit Ausnahme von gechlorten Aldehyden, in den Aether über. Letzterer darf beim Verdunsten alsdann keine stechend riechenden Oeltröpfchen zurücklassen. Ferner ist auf einen Chlorgehalt zu prüfen. Man schmilzt zu diesem Zweck eine Probe mit reinem Natron- oder Kalihydrat, fügt soviel Salpeter hinzu, dass die Masse verglimmt und prüft nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure mit Silbernitrat.

Das Bittermandelöl wird meistens durch Behandlung des Benzylchlorids mit Oxydationsmitteln dargestellt. Einige andere Methoden sind patentirt worden so z. B. mittelst Benzalchlorid, Chlorzink und Essigsäure[1]), wobei Acetylchlorid als Nebenproduct entsteht.

25. Benzoësäure. [C_6H_5COHO]

Die Benzoësäure bildet im reinen Zustande farblose dünne Nadeln und Blättchen, von schwachem eigenthümlichen Geruch. Sie schmilzt bei 120° und siedet bei 250°, sublimirt jedoch schon unterhalb der Temperatur des Wasserbades. Sie löst sich schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Ihre Salze sind meist in Wasser sehr leicht löslich. Aus einer neutralen Eisenchloridlösung fällen dieselben Eisenbenzoat in Form eines röthlichen Niederschlages.

Die Benzoësäure findet in der Farbenindustrie für die Darstellung des Anilinblaus in grossem Maassstabe Verwendung. Ihre Beschaffenheit ist zu diesem Zweck von grosser Wichtigkeit, und ihre Untersuchung giebt nicht immer eine völlige Garantie für ihre Brauchbarkeit. So kommen namentlich in der künstlichen Benzoësäure geringe, noch unvollständig gekannte Verunreinigungen vor, welche im Blaubildungsprocess sehr nachtheilig wirken. Die meisten Fabriken verwenden deshalb noch für feinere Blaumarken die viel theuerere Harnbenzoësäure.

Die Benzoesäure des Handels soll farblos oder doch wenig gefärbt sein, den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich ohne Rückstand verflüchtigen lassen. Ferner ist auf einen etwaigen Chlor- und Stickstoffgehalt zu prüfen.

Da die Benzoësäure deutlich auf Lackmus reagirt, so lässt sie sich acidimetrisch mit Normalnatronlauge titriren. Wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit empfiehlt es sich dabei, sie zuerst in einen Ueberschuss der Lauge zu lösen und dann mit $^1/_{10}$ Normalsäure zurück zu titriren.

Bis vor wenigen Jahren wurde in den Farbenfabriken ausschliesslich die aus Viehharn dargestellte Benzoësäure angewandt. Dieselbe entsteht bekanntlich aus der im Harn vorkommenden Hippursäure welche sich in

[1]) D. Patent No. 11494.

Bensoësäure und Glycocoll spaltet. Gegenwärtig kommt viel künstliche Benzoësäure in den Handel. Dieselbe fällt meistens als Nebenproduct bei der Darstellung des Benzaldehyds sowie der Zimmtsäure aus Benzyl-, beziehungsweise Benzalchlorid ab.

26. Zimmtsäure. [C_8H_7COHO]

Die Zimmtsäure bildet im reinen Zustande feine farblose Nadeln oder grosse durchsichtige Prismen, je nachdem sie aus Wasser oder aus Alkohol krystallisirt wurde. Sie schmilzt bei 133° und siedet bei 290°. Sie ist eine einbasische Säure und liefert meist leichtlösliche Salze, welche durch Eisenchlorid gelb gefällt werden. Sie ist der Benzoësäure sehr ähnlich unterscheidet sich jedoch von dieser dadurch, dass sie bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln, z. B. Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Benzaldehyd liefert.

Die Zimmtsäure dient seit kurzem als Ausgangsmaterial zur Darstellung des künstlichen Indigos. Ihre Anwendung ist für den Augenblick noch zu neu, als dass sich über die Beschaffenheit des technischen Productes etwas Bestimmtes sagen liesse.

Sie wird durch Behandlung von Benzaldehyd mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron, oder von Benzalchlorid mit essigsaurem Natron, dargestellt.

27. Phtalsäure [$C_6H_4(COHO)_2$] und Phtalsäureanhydrid. [$C_6H_4 . C_2O_3$]

Die Phtalsäure bildet im reinen Zustande farblose Blättchen oder dicke Prismen, welche bei 213° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser schwierig, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leichtlöslich. Beim Erhitzen auf ca. 130° zerfällt sie allmählich in Phtalsäureanhydrid und Wasser[1]). Das Anhydrid bildet lange farblose Nadeln, von schwachem, eigenthümlichem Geruch. Es schmilzt bei 128° und siedet bei 277°, sublimirt jedoch schon unterhalb ihres Schmelzpunktes. In heissem Wasser löst es sich unter Uebergang in das Säurehydrat.

In der Technik versteht man unter „Phtalsäure", stets das Phtalsäureanhydrid, welches im sublimirten Zustande in den Handel kommt, und für die Darstellung der Phtaleïne (Eosine, Galleïne etc.) eine wichtige Rolle spielt. Bildet das käufliche Phtalsäureanhydrid farblose Nadeln, die den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich ohne Rückstand verflüchtigen, so kann man dasselbe als genügend rein betrachten.

Die Phtalsäure wird durch Oxydation von Chlorderivaten des Naph-

[1]) In der Literatur findet sich meist die irrthümliche Angabe, dass die Anhydridbildung erst über 200° vor sich gehe. Richtige Angaben finden sich in: Kolbe, org. Chem.

talins, namentlich von Naphtalintetrachlorid mit Salpetersäure oder chromsaurem Kali, dargestellt. Aus der rohen Phtalsäure, wird durch Sublimation das Phtalsäureanhydrid gewonnen.

28. Anthrachinon. [$C_{14} H_8 O_2$]

Das reine Anthrachinon bildet glänzende hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 273°. Es sublimirt bei wenig höherer Temperatur und siedet über 360°. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, Alkohol und kaltem Benzol, leichter in heissem Benzol, ziemlich leicht in heissem Eisessig. Es löst sich ferner unverändert in heisser Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht, sowie in conc. Schwefelsäure. Durch Erhitzen mit Zinkstaub, sowie mit conc. Jodwasserstoffsäure wird es in Anthracen verwandelt. Erhitzt man Anthrachinon mit alkoholischer Alkalilauge und Zinkstaub oder Natriumamalgam, so färbt sich die Lösung rothviolett, wird jedoch an der Luft schnell wieder farblos. Wendet man völlig absoluten Alkohol an, so ist die entstehende Färbung grün, die geringste Spur Wasser ändert sie jedoch in Violett um.

Das Anthrachinon ist das erste Zwischenproduct für die Ueberführung des Anthracens in Alizarin. Es kommt fast niemals in den Handel, sondern wird in den Alizarinfabriken selbst dargestellt. Gegenwärtig verwendet man allgemein sublimirtes Anthrachinon, dessen Gehalt meistens zwischen 96 und 99% des reinen Körpers schwankt.

Zur Untersuchung des Anthrachinons auf seinen Reingehalt, kann man dasselbe dem Luck'schen Verfahren der Anthracenbestimmung unterwerfen. Dabei werden die Verunreinigungen durch weitere Oxydation zerstört, respective in alkalilösliche Verbindungen übergeführt. Fernere Anhalte geben: der Schmelzpunkt, das äussere Ansehen, sowie die vollständige Flüchtigkeit.

Das Anthrachinon wird durch Behandlung des Anthracens mit einem Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Das Rohproduct wird durch Lösen in warmer Schwefelsäure, Fällen mit Wasser und schliessliche wiederholte Sublimation gereinigt.

B. Sonstige Rohproducte.

1. Methylalkohol (Holzgeist). [$CH_3 . HO$]

Der Methylalkohol bildet im reinen Zustande eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit von eigenthümlich alkoholischem Geruch und brennendem Geschmack, welche mit Wasser, Aether und Alkohol in jedem Verhältniss mischbar ist. Der Siedepunkt liegt bei 66—67°. Das specifische Gewicht

ist 0,798 bei 0°. Mit Chlorcalcium, sowie mit wasserfreiem Baryt bildet er krystallisirende, durch Wasser zersetzbare Verbindungen, in denen er die Rolle des Krystallwassers zu spielen scheint.

Der Methylalkohol dient in der Farbenindustrie zur Darstellung des Dimethylanilins, sowie des zu verschiedenen Zwecken verwandten Chlor- und Jodmethyls. Da es namentlich für den ersteren Zweck auf grosse Reinheit desselben ankommt, so ist seine Untersuchung von der grössten Wichtigkeit. Für dieselbe bieten der Siedepunkt und das specifische Gewicht einigen Anhalt, doch genügen diese Kriterien durchaus nicht, da namentlich das Aceton, eine gewöhnliche Verunreinigung des rohen Holzgeistes, demselben in diesen Eigenschaften sehr nahe kommt.

Für das specifische Gewicht von Gemischen des reinen Methylalkohols mit Wasser giebt H. Deville die nachstehende Tabelle:

Spec. Gewicht bei + 9°	Methylalkohol-procente	Spec. Gewicht bei + 9°	Methylalkohol-procente
0,9857	5	0,9072	60
0,9751	10	0,8873	70
0,9709	20	0,8619	80
0,9576	30	0,8371	90
0,9429	40	0,8070	100
0,9232	50		

Das von Deville angegebene specifische Gewicht des reinen Methylalkohols, 0,8070 bei 9° weicht übrigens von der sonst angegebenen Zahl 0,798 bei 0° ziemlich stark ab.

Für die quantitative Bestimmung des Methylalkohols hat vor einigen Jahren Krell eine sehr brauchbare Methode angegeben. Dieselbe beruht auf der Thatsache, dass derselbe bei Einwirkung von Phosphorbijodid quantitativ in Jodmethyl übergeführt wird, während seine Verunreinigungen nicht in dieser Hinsicht reagiren. Krell beschreibt seine Methode folgendermaassen[1]):

In ein Glaskölbchen von ca. 100 ccm Inhalt giebt man 30 g Phosphorjodid (PI_2) und verschliesst mit einem doppelt durchbohrten Stopfen (am besten von Glas), dessen eine Bohrung ein in etwas stumpfem Winkel gebogenes Rohr enthält. Das Letztere dient mit guter Kühlung als Rückflusskühler und später als Abflusskühler. Die andere Bohrung enthält ein kleines Tropfgefäss von etwa 5 ccm Inhalt. In das Tropfgefäss bringt man genau 5 ccm des zu untersuchenden Methylalkohols von der Temperatur 15° und lässt denselben tropfenweise (in der Minute etwa 10 Tropfen) auf das Phosphorjodid fliessen. Wenn aller Holzgeist eingetropft ist, erwärmt man das Kölbchen 5 Minuten lang in kochendem Wasser, während

[1]) Ber. d. dtsch. ch. Ges. VI 1310.

welcher Zeit der Kühler als Rückflusskühler wirkt. Dann giebt man dem Kühler einige Neigung, genügend um das Destillat ausfliessen zu lassen und destillirt aus dem Wasserbade ab, so lange noch etwas übergeht. Gegen Ende der Destillation muss sich das ganze Kölbchen in kochendem Wasser befinden. Das Destillat wird in einer gläsernen Vorlage aufgefangen, welche am geeignetsten aus einer graduirten, unten verjüngten und zugeschmolzenen Röhre besteht, so dass der verjüngte Theil eine recht genaue Theilung zulässt. Die ganze Vorlage fasst 25 ccm und wird, nachdem die Destillation beendet, bis zur Marke von 25 ccm mit Wasser gefüllt und zwar so, dass das Kühlrohr mit einem Theil dieses Wassers nachgespült wird. Sollten sich in dem Kühlrohr durchsichtige Krystalle von Jodphosphonium angesetzt haben, so muss man sehr langsam tropfenweise Wasser zum Ausspülen zusetzen. 5 ccm reiner Methylalkohol geben nach Krell 7,19 ccm Jodmethyl von 15°. Es lässt sich daher mit Berücksichtigung des specifischen Gewichts des Holzgeistes leicht dessen Procentgehalt aus der gefundenen Jodmethylmenge berechnen.

Krämer und Gordsky[1]) haben diese Methode zu verbessern gesucht. Nach ihren Erfahrungen soll man genauere Resultate erhalten, wenn man statt 30 g Phosphorjodid nur 15 g anwendet, und nach dem Eintropfen des Holzgeistes noch 5 ccm einer Lösung von 1 Th. Jod in 1 Th. Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. hinzufügt. Es wurden alsdann für 5 ccm reinen Methylalkohols 7,2 ccm Jodmethyl erhalten. Die Krell'sche Methode verlangt zur Erzielung genauer Resultate ein sehr exactes Arbeiten, es kann sonst leicht vorkommen dass man einige Zehntelcubikcentimeter des so flüchtigen Jodmethyls verliert.

Da gegenwärtig ausserordentlich reiner und hochprocentiger Holzgeist in den Handel kommt, pflegt man mehr Werth auf die qualitative und quantitative Bestimmung der Verunreinigungen zu legen, als auf die Bestimmung des Methylalkohols selbst, welche immer Fehler von einigen Procent zulässt. Namentlich ist die Bestimmung des Acetons, für welche Krämer eine sehr gute Methode giebt, von Wichtigkeit[2]). Diese Methode beruht im Princip auf der Thatsache, dass das Aceton durch Jod bei Gegenwart von Alkalien glatt in Jodoform verwandelt wird, während weder der Methylalkohol noch die übrigen im Holzgeist enthaltenen Körper zur Bildung desselben Veranlassung geben.

Zur Ausführung des Verfahrens ist folgendes erforderlich: Einige graduirte Pipetten, ein Messcylinder mit Stopfen von 50 ccm Inhalt, ein tarirtes Uhrglas, Doppelnormalnatronlauge, Doppelnormaljodlösung und alkoholfreier Aether. Man bringt in den Mischcylinder 10 ccm der Natron-

[1]) Ber. d. dtsch. ch. Ges. VII 1492.
[2]) Ber. d. dtsch. ch. Ges. XIII 1002.

lauge, hierzu 1 ccm des Holzgeistes, und nach gutem Umschütteln 5 ccm Jodlösung. Nach einigem Stehen fügt man 10 ccm Aether hinzu und schüttelt aufs Neue. Man liest das Volum der sich trennenden Aetherschicht ab, nimmt einen aliquoten Theil, etwa 5 ccm mit der Pipette heraus und lässt auf dem Uhrglas verdunsten, wobei das Jodoform in schön gelben Krystallen hinterbleibt. Man stellt das Uhrglas alsdann kurze Zeit über Schwefelsäure und wägt. 1 Mol. Aceton $C_3H_6O = 58$ giebt 1 Mol. Jodoform = 394. Bei Berücksichtigung des specifischen Gewichts des fraglichen Holzgeistes lässt sich daraus der Acetongehalt durch einfache Rechnung finden.

Es wird, wie schon bemerkt, gegenwärtig meist nur ganz hochgrädiger Holzgeist verwandt, bei dem die Garantie der Reinheit an und für sich grösser ist. Eine Anzahl von Holzgeistproducenten haben sich über die Prüfungsmethode des Methylalkohols geeinigt und garantiren folgende Eigenschaften ihrer Producte:

1. Volumprocente nach Tralles Aräometer nicht unter 99° (0,7995 spec. Gew.)

2. Acetongehalt nach der Krämer'schen Methode höchstens 0,7 %.

3. Es sollen mindestens 95 % des Methylalkohols innerhalb eines Grades des hunderttheiligen Thermometers überdestilliren.

4. Darf der Alkohol, mit der doppelten Menge 66 % Schwefelsäure versetzt, höchstens eine lichtgelbe Färbung annehmen.

5. 5 ccm des Alkohols dürfen 1 ccm einer Lösung von 1 g übermangansaurem Kali im Liter nicht sofort entfärben.

6. 25 ccm müssen bei einem Zusatz von 1 ccm Bromlösung, wie solche durch die deutsche Zollbehörde bei der Untersuchung des zum Denaturiren des Spiritus bestimmten Holzgeistes vorgeschrieben ist[1]), noch gelb bleiben.

7. Der Methylalkohol muss, mit einer beliebigen Menge conc. Natronlauge versetzt, farblos bleiben. —

2. Chlormethyl. [CH_3Cl]

Das Chlormethyl bildet unter gewöhnlicher Temperatur- und Druckverhältnissen ein farbloses, angenehm ätherisch riechendes Gas, welches mit grüngesäumter Flamme brennt. Es condensirt sich unter gewöhnlichem Druck bei — 22° oder bei gewöhnlicher Lufttemperatur unter einem Druck von etwa 5 Atmosphären zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit. Das Chormethyl wird wenig von Wasser, dagegen sehr leicht von Methyl- und Aethylalkohol absorbirt. Es kommt gegenwärtig im durch Druck verflüssigten Zustande in grossen kupfernen oder eisernen Cylindern in

[1]) 1 Th. Brom in 80 Theilen 50procentiger Essigsäure.

den Handel und wird sowohl zur Methylirung von Anilin, als auch zur Ueberführung des Methylvioletts in Methylgrün verwandt. Das Handelsproduct ist gewöhnlich fast vollkommen rein. Es soll sich im offenen Gefäss rasch und vollkommen ohne Zurücklassung übelriechender Producte verflüchtigen.

Das Chlormethyl wird gegenwärtig aus dem als Nebenproduct bei der Zuckerfabrikation abfallenden Betaïn gewonnen. Durch Destillation der Betaïnhaltigen Melasserückstände mit Kalk erhält man zunächst Trimethylamin, welches durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck in Chlorammonium und Chlormethyl verwandelt wird.

3. Jodmethyl. [CH_3J]

Das Jodmethyl bildet eine farblose, bei 44° siedende Flüssigkeit von 2,199 spec. Gew. bei 0°, welche sich am Licht allmählich braun färbt. Es besitzt einen angenehmen ätherischen, dem Chloroform ähnlichen Geruch. Das Jodmethyl, welches früher eins der wichtigsten Producte für die Farbenindustrie war und namentlich zur Darstellung von Jodgrün und Jodviolett diente, findet jetzt nur noch sehr beschränkte Verwendung.

Bei einer Prüfung auf seine Reinheit, ist namentlich auf den Siedepunkt Rücksicht zu nehmen. Ist ein Jodmethyl auffallend farblos und färbt sich auch bei längerem Stehen am Licht nicht, so ist es gewöhnlich phosphorhaltig. Noch sicherer kann man auf einen Phosphorgehalt schliessen, wenn es durch eine Spur hinzugefügten Jods nicht gelbbraun gefärbt wird. Auch finden sich öfter Spuren von Schwefelverbindungen darin, die sich durch einen unangenehm lauchartigen Geruch verrathen.

4. Bromäthyl. [C_2H_5Br]

Bildet eine leicht bewegliche, farblose, bei 38,8° siedende Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch und einem specifischen Gewicht von 1,47. Es findet hie und da zur Darstellung von äthylirten Rosanilinderivaten Verwendung. Für seine Untersuchung sind das specifische Gewicht und der Siedepunkt hauptsächlich maassgebend.

Als Verunreinigungen kommen zuweilen Bromal und Bromoform vor, welche jedoch durch ihren höheren Siedepunkt leicht nachzuweisen sind. Schwefelverbindungen lassen sich durch den Geruch erkennen.

5. Jodäthyl. [C_2H_5J]

Farblose, am Licht sich bräunende Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch. Siedepunkt 72°, spec. Gewicht 1,975 bei 0°. Das Jodäthyl wird ebenfalls nur noch selten angewandt, da das früher damit dargestellte Hof-

mann'sche Violett durch das Methylviolett verdrängt ist, und man sich zu anderen Aethylirungen vorzugsweise des billigeren Bromäthyls bedient. Für seine Untersuchung gilt das beim Jodmethyl Gesagte.

6. Essigsäure. [$CH_3 . CO HO$]

Die reine Essigsäure bildet eine wasserhelle, stark saure Flüssigkeit von specifischen Gewicht 1,0553 bei 15°. Sie siedet bei 118°. In niedriger Temperatur erstarrt sie zu bei 17° schmelzenden blättrigen Krystallen. Das specifische Gewicht nimmt beim Verdünnen mit Wasser Anfangs zu, bis es bei 80procentiger Säure mit 1,075 bei 15° sein Maximum erreicht, geht alsdann aber bei weiterem Verdünnen wieder herunter. Eine ausführliche Tabelle für die Berechnung des Gehaltes einer wasserhaltigen Essigsäure aus dem specifischen Gewicht, giebt Roscoe. Wir geben dieselbe nachstehend in etwas gekürzter Form:

Specif. Gewicht bei 15°	Essigsäure-procente	Specif. Gewicht bei 15°	Essigsäure-procente
1,0007 ...	1	1,0746 ...	75
1,0067 ...	5	1,0748 ...	80
1,0142 ...	10	1,0739 ...	85
1,0214 ...	15	1,0713 ...	90
1,0284 ...	20	1,0705 ...	91
1,0350 ...	25	1,0696 ...	92
1,0412 ...	30	1,0680 ...	93
1,0470 ...	35	1,0674 ...	94
1,0523 ...	40	1,0660 ...	95
1,0571 ...	45	1,0614 ...	96
1,0615 ...	50	1,0625 ...	97
1,0653 ...	55	1,0604 ...	98
1,0685 ...	60	1,0580 ...	99
1,0712 ...	65	1,0553 ...	100
1,0733 ...	70		

Da hier die specifischen Gewichte ganz verschieden concentrirter Säuren, z. B. 100 und 43 %, 90 und 65 % fast zusammenfallen und ausserdem die Differenzen sehr gering sind, so ist die Berechnung aus dem specifischen Gewichte im Allgemeinen wenig anwendbar.

Rüdorff empfiehlt den Gehalt stärkerer Essigsäuren aus dem Erstarrungspunkte zu berechnen und giebt dafür folgende Tabelle:

100 Theile Essigsäure sind gemischt mit	100 Theile des Gemisches enthalten	Erstarrungstemperatur
0,0 Wasser	0,0 Wasser	+ 16,7°
0,5 -	0,497 ... -	- 15,65°
1,0 -	0,980 ... -	- 14,8°
1,5 -	1,477 ... -	- 14,0°
2,0 -	1,961 ... -	- 13,25°

100 Theile Essigsäure sind gemischt mit	100 Theile des Gemisches enthalten	Erstarrungstemperatur
3,0 Wasser	2,912 ... Wasser	+ 11,95°
4,0 -	3,846 ... -	- 10,5°
5,0 -	4,761 ... -	- 9,4°
6,0 -	5,660 ... -	- 8,2°
7,0 -	6,542 ... -	- 7,1°
8,0 -	7,407 ... -	- 6,25°
9,0 -	8,257 ... -	- 5,3°
10,0 -	9,090 ... -	- 4,3°
11,0 -	9,910 ... -	- 3,6°
12,0 -	10,774 ... -	- 2,7°
15,0 -	13,043 ... -	— 0,2°
18,0 -	15,324 ... -	- 2,6°
21,0 -	17,355 ... -	- 5,1°
24,0 -	19,354 ... -	- 7,4°

In der Farbentechnik kommt sowohl der sogenannte Eisessig, (eine Säure von 95—99 %) als auch eine verdünntere Essigsäure von 35—50 % zur Verwendung. Für die Werthbestimmung ist das Titriren mit Normalnatronlauge stets die sicherste Methode, doch erfordert dieselbe einige Uebung, da der Uebergang der Lackmusfarbe von Roth zu Blau, wenig scharf ist.

Die rohe Essigsäure enthält meist empyreumatische Bestandtheile, welche sich nach dem Verdünnen, oder noch besser nach dem Neutralisiren durch den Geruch wahrnehmen lassen. Man pflegt an diese verdünntere Säure in dieser Hinsicht keine zu hohen Anforderungen zu stellen.

Grössere Reinheit verlangt man gewöhnlich vom Eisessig. Dieser darf nach dem Neutralisiren nicht, oder doch nur wenig brenzlich riechen, und, mit einigen Tropfen Kaliumpermanganat gemischt, diese nicht sofort entfärben. Schweflige Säure, welche in demselben bisweilen vorkommt, erkennt man am sichersten an der Entfärbung von Jodstärkekleister, sowie an der Schwefelausscheidung welche die Säure beim Vermischen mit klarem Schwefelwasserstoffwasser giebt.

Der Eisessig dient in der Farbentechnik meist als Lösungsmittel, z. B. für das Fluoresceïn, bei der Bromirung desselben. Verdünnte Essigsäure wird meistens zum schwachen Ansäuern oder Neutralisiren von Flüssigkeiten verwendet, wo der Ueberschuss einer Mineralsäure nicht zulässig ist. Die Hauptmenge der technischen Essigsäure stammt aus dem bei der trocknen Destillation des Holzes entstehenden Holzessig her und wird meist durch Zersetzen des daraus gewonnenen Natriumacetats mit Schwefelsäure dargestellt.

7. Oxalsäure. [CO HO . CO HO + 2 H_2O]

Schmilzt etwas über 100° im Krystallwasser. Löst sich in 15 Th. kaltem Wasser, viel leichter in heissem, ebenso in Weingeist. Wird die wasserfreie Säure vorsichtig, nicht über 150° erhitzt, so sublimirt sie unzersetzt, bei raschem Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ameisensäure und Wasser. Das Natriumsalz ist erheblich weniger löslich als das Kaliumsalz. Aus einer gesättigten Kochsalzlösung wird durch Oxalsäure das saure Natriumoxalat abgeschieden.

Das Handelsproduct ist in der Regel ziemlich rein, und enthält höchstens kleine Mengen der Alkali- oder Kalksalze, welche sich durch einen Aschengehalt verrathen.

Für die Untersuchung ist das Titriren mit Normalalkalilauge die bequemste und sicherste Methode. Auch durch Titration mit Chamäleon in schwefelsaurer Lösung lässt sich die Oxalsäure sehr scharf bestimmen (vergl. S. 103). Die Oxalsäure wird in der Farbentechnik hauptsächlich bei der Darstellung der Rosolsäure und des Diphenylaminblaus verwandt. In der Färberei findet sie öfters zur Herstellung saurer Beizen Anwendung. Für letzteren Zweck, sowie für die Wiedergewinnung aus obigen Processen, ist die von Franz aufgestellte Tabelle von Nutzen, welche das specifische Gewicht wässriger Oxalsäurelösungen bei einer Temperatur von 15° angiebt.

Specifisches Gew. bei 15°	Gehalt an $C_2H_2O_4 + 2H_2O$	Specifisches Gew. bei 15°	Gehalt an $C_2H_2O_4 + 2H_2O$
1,0032	1%	1,0226	8 %
1,0064	2 -	1,0248	9 -
1,0096	3 -	1,0271	10 -
1,0128	4 -	1,0289	11 -
1,0160	5 -	1,0309	12 -
1,0182	6 -	1,0320	12,6 -
1,0204	7 -		

8. Jod.

Das Jod kommt hauptsächlich in zwei Formen in den Handel. Das gewöhnliche rohe Jod bildet graphitartige graue Klumpen von krystallinischer Textur, das reinere resublimirte Jod graue glänzende Blättchen. Das Jod kommt in der Farbentechnik gegenwärtig nur noch ausnahmsweise zur Verwendung.

Die vollkommene Flüchtigkeit, sowie die Löslichkeit in Alkohol und Jodkaliumlösung werden häufig als Merkmale der Reinheit angesehen, bieten jedoch keine genügende Garantie, da das rohe Jod häufig Chlorjod, Jodcyan und andere flüchtige Verbindungen enthält. Bei den

den meisten Jodsorten wird man stets zur quantitativen Bestimmung durch Titration mit unterschwefligsaurem Natron oder Arsenigsäurelösung schreiten müssen.

Man stellt den Titer in bekannter Weise entweder auf reines Jod oder arsenige Säure. Für die Untersuchung löst man etwa 10 g der fein zerriebenen Durchschnittsprobe unter Zusatz der doppelten Menge von reinem Jodkalium zum Liter auf und nimmt etwa 50 ccm für die Analyse. Man fügt unterschwefligsaures Natron oder Arsenigsäurelösung im Ueberschuss hinzu und titrirt darauf unter Zusatz von Stärkekleister mit $^1/_{10}$ Jodlösung bis zur schwachen Blaufärbung zurück.

9. Brom.

Dunkelrothbraune bei 63° siedende und schon bei gewöhnlicher Temperatur sich verflüchtigende Flüssigkeit, welche in der Kälte zu bei — 7,3 schmelzenden metallisch glänzenden Blättchen erstarrt. Sein specifisches Gewicht beträgt 2,97 bei 0°. In Wasser löst es sich schwierig, leicht in Eisessig und Aether.

Das technische Brom ist meist nahezu rein und kann ohne weitere Untersuchung angewandt werden. Es dient in der Farbentechnik zur Darstellung des Bromäthyls, sowie zur Herstellung der bromirten Fluoresceïne (Eosin etc.).

Der bei weitem grösste Theil des Broms wird aus den Stassfurter Mutterlaugensalzen durch Destillation derselben mit Braunstein und Schwefelsäure abgeschieden.

10. Zinkstaub.

Der bei der hüttenmännischen Gewinnung des Zinks als Nebenproduct abfallende Zinkstaub ist ein Gemenge, welches neben metallischem Zink wechselnde Mengen von Zinkoxyd nebst kleinen Mengen von Blei, Cadmium, Arsen etc. enthält. In der Farbentechnik findet er als sehr energisches Reductionsmittel vielfache Verwendung.

Da das metallische Zink der einzige wirksame Bestandtheil ist, so ist eine Bestimmung desselben für die Beurtheilung seines Werthes durchaus nothwendig. Für diese giebt es verschiedene Wege.

1. Methode von R. Fresenius. Derselbe schlägt vor den Zinkgehalt aus dem Volum des mit Säuren entwickelten Wasserstoffs zu bestimmen, Beilstein und Javein bildeten diese Methode weiter aus.

Bequemer ist entschieden 2. das von Drewsen[1]) eingeschlagene Verfahren, welches auf der Thatsache beruht, dass das fein zertheilte metal-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1880 XIX pag. 50.

lische Zink eine Lösung von Chromsäure (Kaliumbichromat und Schwefelsäure) ohne Wasserstoffentwickelung nach der Gleichung:

$$2\,CrO_3 + 6\,H = Cr_2O_3 + 3\,H_2O$$

reducirt. Die Ausführung der Bestimmungsmethode geschieht folgendermaassen: Man löst 40 g geschmolzenes Kaliumbichromat zum Liter und stellt den Titer desselben auf eine stark angesäuerte Lösung von Eisensalz mittelst der Ferricyankaliumtüpfelprobe. Den in einem Becherglase abgewogenen Zinkstaub (etwa 1 g) übergiesst man mit 100 ccm der Bichromatlösung und fügt 10 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu, lässt unter Umrühren eine Viertelstunde stehen und versetzt darauf nochmals mit der gleichen Schwefelsäuremenge. Ist Alles mit Ausnahme des stets bleibenden Rückstands gelöst, so lässt man aus einer Bürette soviel gestellte Eisenoxydulsalzlösung hinzufliessen, bis ein Tropfen mit einer Ferricyankaliumlösung eine deutlich blaue Färbung giebt und titrirt mit Bichromatlösung bis zum Verschwinden dieser Färbung zurück. Zur Berechnung des vorhandenen metallischen Zinks zieht man die, der angewandten Eisenlösung entsprechenden Kubikcentimeter von der Kaliumbichromatlösung ab und multiplicirt das in dem Rest enthaltene Kaliumbichromat mit 0,66113. Die Methode giebt sehr gut unter einander stimmende Resultate. Ein etwaiger Eisengehalt führt hier zu Fehlern und ist desshalb in der Auflösung einer besonderen Probe mit Chamäleon zu bestimmen.

Uebrigens trifft man gegenwärtig Zinkstaubsorten im Handel, welche 98—99% metallisches Zink enthalten.

11. Chlorzink. [$ZnCl_2$]

Das wasserfreie Chlorzink bildet hart zusammengeschmolzene Stücke oder trockene pulverige Massen. Es zieht aus der Luft rasch Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einer dicklichen sehr ätzenden Flüssigkeit. Mit Wasser übergossen erhitzt es sich stark und löst sich schon in etwa 0,3 Theilen zu einem Syrup.

Das feste Chlorzink dient in der Farbentechnik als wasserentziehendes Mittel, z. B. bei der Darstellung des Malachit- und Bittermandelölgrüns. Meistens enthält dasselbe eine mehr oder weniger grosse Menge von Zinkoxychlorid, welches sich beim Eindampfen der Zinkchloridlösung durch partielle Zersetzung bildet. Man erkennt diesen Gehalt an der Ausscheidung von Zinkoxyd, welche das Product beim Auflösen in Wasser giebt. Da diese Verunreinigung für manche Zwecke lästig ist, so ist das Product in dieser Hinsicht zu prüfen. Man kann im Allgemeinen verlangen, dass eine Lösung von 1 Th. Chlorzink in 10 Th. Wasser noch klar bleibe.

Das Chlorzink wird ausserdem häufig in Lösung angewandt und

dient in dieser Form hauptsächlich um gewisse Farbstoffe, z. B. das Methylgrün, in Form von Zinkdoppelsalzen aus Lösungen abzuscheiden.

Die für diesen Zweck nöthigen Chlorzinklösungen werden gewöhnlich direct durch Auflösen von Zinkabfällen in Salzsäure dargestellt.

Da für derartige Lösungen eine rasche Ermittlung des Chlorzinkgehaltes aus dem specifischen Gewicht von Wichtigkeit ist, geben wir nachstehend die zu diesem Zweck von Krämer aufgestellte Tabelle.

Spec. Gew. bei 19,5°	Chlorzink-procente	Spec. Gew. bei 19,5°	Chlorzink-procente
1,045	5	1,352	35
1,091	10	1,420	40
1,137	15	1,488	45
1,186	20	1,566	50
1,238	25	1,650	55
1,291	30	1,740	60

12. Kupferchlorid.

Wasserfrei $Cu\,Cl_2$

Wasserhaltig $Cu\,Cl_2 + H_2\,O$

Das wasserhaltige Kupferchlorid, welches in der Technik allein zur Verwendung kommt, bildet blaugrüne, zerfliessliche Krystallkrusten. Von kaltem Wasser braucht es ca. $1^1/_2$ Theile, von heissem viel weniger zur Lösung. Concentrirte Lösungen sind braun, verdünntere blaugrün gefärbt.

In der Farbentechnik wird das Kupferchlorid als Oxydationsmittel, namentlich für die Darstellung des Methylvioletts angewandt. Bei seiner Untersuchung ist die Bestimmung des Kupfergehalts maassgebend. Ausserdem soll sich das Product ziemlich klar in Wasser lösen.

Der Gehalt wässriger Kupferchloridlösungen, lässt sich annähernd aus dem specifischen Gewicht nach folgender von Franz aufgestellter Tabelle berechnen.

Spec. Gewicht bei 17,5°	$Cu\,Cl_2$ Procente	Spec. Gewicht bei 17,5°	$Cu\,Cl_2$ Procente
1,0182	2	1,2501	22
1,0364	4	1,2779	24
1,0548	6	1,3058	26
1,0734	8	1,3338	28
1,0920	10	1,3618	30
1,1178	12	1,3950	32
1,1436	14	1,4287	34
1,1696	16	1,4615	36
1,1954	18	1,4949	38
1,2223	20	1,5284	40

13. Eisenchlorid.

In der Technik kommt nur das wasserhaltige Eisenchlorid ($Fe_2 Cl_6 + 6 H_2 O$) zur Verwendung. Es bildet gelbbraune Krusten, welche an feuchter Luft zerfliessen, und sich ziemlich klar in Wasser lösen sollen. Die Lösung ist gelbbraun gefärbt, reagirt sauer und besitzt einen zusammenziehenden Geschmack.

Eine Verunreinigung mit Eisenchlorür verräth sich durch die blaue Färbung welche die Lösung des Products mit Ferricyankalium giebt. Auf Salpetersäure ist darin nach den gewöhnlichen Methoden zu prüfen.

Das Eisenchlorid dient für die Farbentechnik als Oxydationsmittel, z. B. bei der Darstellung des Methylenblaus.

Da dasselbe ein billiges Product ist, und man keine grossen Anforderungen an seine Reinheit stellt, begnügt man sich gewöhnlich mit der qualitativen Prüfung. Für Lösungen giebt das specifische Gewicht genügenden Anhalt. Für diese Berechnung genügt die nachstehende Tabelle von Franz.

Spec. Gewicht bei 17,5°	$Fe_2 Cl_6$ Procente	Spec. Gewicht bei 17,5°	$Fe_2 Cl_6$ Procente
1,0146	2	1,2778	32
1,0292	4	1,2988	34
1,0439	6	1,3199	36
1,0587	8	1,3411	38
1,0734	10	1,3622	40
1,0894	12	1,3870	42
1,1054	14	1,4118	44
1,1215	16	1,4367	46
1,1378	18	1,4617	48
1,1542	20	1,4867	50
1,1746	22	1,5153	52
1,1950	24	1,5439	54
1,2155	26	1,5729	56
1,2365	28	1,6023	58
1,2568	30	1,6317	60

14. Zinnchlorür (Zinnsalz.)

Das wasserhaltige Zinnchlorid, ($Sn Cl_2 + 2 H_2 O$) welches allein in der Technik zur Verwendung kommt, bildet durchsichtige, in Wasser sehr leicht lösliche, und an feuchter Luft zerfliessliche Krystalle. Das Zinnchlorür oxydirt sich an der Luft ziemlich rasch indem es sich theilweise in Chlorid, theilweise in ein Oxychlorid verwandelt. Dasselbe scheidet alsdann beim Auflösen in Wasser reichlich Zinnoxyd aus. Reines Zinnchlorür soll sich klar in luftreinem Wasser lösen, doch darf man an ein technisches Product kaum so hohe Anforderungen stellen.

Das Zinnsalz dient hauptsächlich als Beize in der Färberei. Für die

Beurtheilung seines Werthes ist eine Zinnbestimmung, mit Berücksichtigung der möglichst klaren Löslichkeit, der sicherste Weg. Will man den wirklichen Chlorürgehalt feststellen, so ist die Titration desselben mit $^1/_{10}$ Jodlösung zu empfehlen.

Da das Zinnsalz meistens in Lösungen angewandt wird, so ist die von Gerlach aufgestellte Tabelle, welche das specifische Gewicht verschiedener starker Zinnchlorürlösungen angiebt, hier am Platz.

Spec. Gewicht bei 15°	$SnCl_2 + 2H_2O$ %	Spec. Gewicht bei 15°	$SnCl_2 + 2H_2O$ %
1,013	2	1,330	40
1,026	4	1,352	42
1,040	6	1,374	44
1,054	8	1,397	46
1,068	10	1,421	48
1,083	12	1,445	50
1,097	14	1,471	52
1,113	16	1,497	54
1,128	18	1,525	56
1,144	20	1,554	58
1,161	22	1,582	60
1,177	24	1,613	62
1,194	26	1,644	64
1,212	28	1,677	66
1,230	30	1,711	68
1,249	32	1,745	70
1,268	34	1,783	72
1,288	36	1,821	74
1,309	38	1,840	75

15. Zinnchlorid.

Das wasserhaltige Zinnchlorid ($SnCl_4 + 5H_2O$) bildet eine zerfliessliche Salzmasse und ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich. Es wird hauptsächlich in der Färberei als ein äusserst wichtiges Beizmittel angewandt.

Für eine genaue Werthbestimmung ist auch hier die Bestimmung des Zinngehalts das wichtigste Mittel. Da es jedoch meistens in Lösungen angewandt wird, so begnügt man sich gewöhnlich damit, das specifische Gewicht zu bestimmen, aus welchem man den Gehalt nach folgender, von Gerlach aufgestellter Tabelle berechnen kann.

Spec. Gewicht bei 15°	$SnCl_4 + 5H_2O$ %	Spec. Gewicht bei 15°	$SnCl_4 + 5H_2O$ %
1,012	2	1,110	18
1,024	4	1,1236	20
1,036	6	1,137	22
1,048	8	1,151	24
1,059	10	1,165	26
1,072	12	1,180	28
1,084	14	1,195	30
1,097	16		

16. Arsensäure.

Die Arsensäure, wie sie in der Farbentechnik zur Verwendung kommt, bildet eine syrupdicke wässrige Lösung von einem specifischen Gewicht von 1,85—2,0. Ihr Gehalt an As_2O_5 schwankt zwischen 60 und 70 %. Am häufigsten wird eine Säure von etwa 63 % Gehalt, angewandt, welche ein specifisches Gewicht von gegen 1,95 besitzt.

Die Arsensäure dient fast ausschliesslich für den Fuchsinschmelzprocess. Ihre Beschaffenheit ist für diese Anwendung von grosser Wichtigkeit. Sie soll vor Allem frei von Salpetersäure sein, welche hier leicht durch die gewöhnlichen Erkennungsmethoden nachgewiesen werden kann. Ausserdem darf sie höchstens 0,5—1 % arsenige Säure enthalten. Letztere lässt sich leicht in der durch Natriumbicarbonat abgestumpften Säure durch $^1/_{10}$ Jodlösung messen. Sie soll ferner beim Uebersättigen mit Ammoniak ziemlich klar bleiben. Ein starker Niederschlag deutet auf das Vorhandensein von Kalk, welcher sich häufig in der käuflichen Arsensäure in Form des sauren Arseniats vorfindet.

Man begnügt sich in der Regel damit, stets eine Arsensäure von demselben specifischen Gewicht anzuwenden, von deren annähernder Reinheit man sich durch qualitative Prüfung überzeugt. Eine brauchbare Tabelle für die Berechnung des Arsensäuregehalts aus dem specifischen Gewicht war bisher noch nicht bekannt. Eine von H. Schiff zusammengestellte Tabelle umfasst nur die specifischen Gewichte von 1 bis etwa 1,7, und ist deshalb für vorliegenden Zweck nicht brauchbar.

Für den speciellen Zweck dürfte die nachstehende von R. Nietzki aufgestellte Tabelle ausreichen, obwohl dieselbe nicht in allen Stücken auf grosse Genauigkeit Anspruch macht.

Spec. Gewicht bei 16°	Gehalt an As_2O_5 %	Spec. Gewicht bei 16°	Gehalt an As_2O_5 %
1,761	56,5	2,003	66,5
1,781	57,4	2,071	67,7
1,803	58,3	2,112	68,9
1,826	59,2	2,157	70,2
1,850	60,1	2,205	71,7
1,875	61,1	2,257	72,9
1,903	62,1	2,314	74,3
1,932	63,5	2,364	75,5
1,964	64,2	2,446	77,4
1,997	65,3		

17. Rauchende Schwefelsäure.

Das unter diesem Namen in den Handel kommende Gemisch von Schwefelsäurehydrat und Anhydrid oder Pyroschwefelsäure kommt in der Farbentechnik in sehr verschiedener Stärke zur Verwendung, und es ist

daher die quantitative Bestimmung seiner Bestandtheile von ausserordentlicher Wichtigkeit. Während sich der Gehalt einer Schwefelsäure von weniger als 66 % B. ziemlich genau aus dem specifischen Gewicht berechnen lässt, sind bei den anhydridhaltigen Säuren die Differenzen meist zu gering, um scharfe Resultate zuzulassen. Zur genauen Feststellung des Gehaltes ist daher die acidimetrische Titration das einzige sichere Mittel, und diese muss mit grosser Genauigkeit ausgeführt werden, wenn die Fehler nicht sehr gross werden sollen. Die im Handel vorkommenden rauchenden Säuren werden meist nach dem Procentgehalt des neben Schwefelsäurehydrat vorhandenen Anhydrids verkauft. Man nennt z. B. eine Säure zwanzigprocentig, wenn sie neben 80 Theilen Schwefelsäurehydrat 20 Theile Schwefelsäureanhydrid enthält.

Um den Gehalt der rauchenden Schwefelsäure zu bestimmen, wägt man nach Winkler[1]) etwa 10 ccm in einem mit Glasstopfen versehenen Fläschchen genau ab, giesst in dünnem Strahl in Wasser, füllt zu $^1/_4$ l auf und verbraucht für die Titration 25 ccm.

Sehr starke Säuren, welche bei gewöhnlicher Temperatur fest sind, werden zuvor geschmolzen. Da derartige Producte meist auf Wasser heftig einwirken und beim Eingiessen derselben leicht Verluste durch Spritzen etc. stattfinden können, so ist es rathsam das Wägegläschen zuvor offen in ein bedecktes Becherglas zu stellen, auf dessen Boden sich etwas Wasser befindet. Nach etwa 12 Stunden wird die Säure soviel Wasser angezogen haben, dass sie sich ohne Gefahr weiter verdünnen lässt.

Schneller und wohl auch bequemer kommt man zum Ziel, wenn man das Abwägen in einem dünnwandigen Glaskügelchen vornimmt, wie solche in einem etwas kleineren Maassstabe für das Abwägen flüssiger Substanzen in der organischen Analyse dienen. Man bläst aus einem beliebigen Glasrohr ein Kügelchen von etwa 1 ccm Capacität mit einer möglichst langen Capillare, und füllt dieses, nachdem es leer gewogen wurde, in üblicher Weise durch Anwärmen und Aufsaugenlassen. Man schmilzt die Capillare zu, wägt wieder und wirft es darauf in eine, etwas Wasser enthaltende starkwandige Stöpselflasche, in der es schliesslich durch Schütteln zertrümmert wird. Hat man 1—3 g Säure abgewogen, so kann die ganze Menge zur Titration verbraucht werden. Man misst wie gewöhnlich mit Normallauge und berechnet zunächst die gesammte gefundene Säuremenge auf Schwefelsäureanhydrid. Subtrahirt man die gefundenen Anhydridprocente von 100, so findet man das in der Säure vorhandene Hydratwasser. Dieses mit $\frac{98}{18} = 5{,}444$ multiplicirt, ergiebt das vorhandene Schwefelsäurehydrat, und Letzteres von 100 subtrahirt, den relativen Anhydridgehalt.

[1]) C. Winkler, Chem. Industrie 1880. S. 194.

C. Winkler hat die nachstehende Tabelle zusammengestellt, welche für Säuren, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleiben, einerseits das specifische Gewicht, andrerseits den absoluten Anhydridgehalt, sowie den relativen Gehalt an Hydrat und Anhydrid enthält. Die vorerwähnte Rechnung wird durch dieselbe entbehrlich gemacht.

Spec. Gewicht bei 20°	Gesammtgehalt an SO_3	Gesammtgehalt an H_2O	Ueberschüssiges SO_3	Gehalt an H_2SO_4	Ueberschüssiges H_2O.
1,855	80,95	19,05	—	99,16	0,84
1,860	81,84	18,16	1,54	98,46	—
1,865	82,12	17,88	2,66	97,34	—
1,870	82,41	17,59	4,28	95,76	—
1,875	82,63	17,37	5,44	94,56	—
1,880	82,81	17,19	6,42	93,58	—
1,885	82,97	17,03	7,29	92,71	—
1,890	83,13	16,87	8,16	91,84	—
1,895	83,43	16,66	9,34	90,66	—
1,900	83,48	16,52	10,07	89,93	—
1,905	83,57	16,43	10,56	89,44	—
1,910	83,73	16,27	11,43	88,57	—
1,915	84,08	15,92	13,33	86,67	—
1,920	84,56	15,44	15,95	84,05	—
1,925	85,06	14,94	18,67	81,33	—
1,930	85,57	14,43	21,34	78,66	—
1,935	86,23	13,77	25,64	74,35	—
1,940	86,78	13,22	28,03	71,97	—
1,945	87,13	12,87	29,94	70,06	—
1,950	87,41	12,59	31,46	68,54	—
1,955	87,65	12,35	32,77	67,23	—
1,960	88,22	11,78	35,87	64,13	—
1,965	88,92	11,08	39,68	60,32	—
1,970	89,83	10,17	44,64	55,36	—

Die rauchende Schwefelsäure enthält ausser den üblichen Verunreinigungen der gewöhnlichen Schwefelsäure wie Arsen, Bleisulfat etc. noch grössere oder geringere Mengen von schwefliger Säure, welche bei der Untersuchung nicht vernachlässigt werden darf, da sie den acidimetrischen Titer erhöht, und so als Schwefelsäureanhydrid bestimmt wird. Man treibt deshalb die schweflige Säure entweder durch Kochen vor der Titration aus der verdünnten Schwefelsäure aus, oder man bestimmt dieselbe durch Titration mit $^1/_{10}$ Jodlösung, und zieht das Aequivalent derselben von dem gefundenen Gesammtanhydrid ab.

Die rauchende Schwefelsäure dient in der Farbentechnik ausschliesslich zur Ueberführung von Farbstoffen und andern Körpern in Sulfosäuren.

18. Ammoniakflüssigkeit.

Die in der Farbentechnik zur Verwendung kommende Ammoniakflüssigkeit ist von sehr verschiedener Stärke und Reinheit. Das rohe Product, wie es bei der Gasfabrikation als Nebenproduct gewonnen wird, ist meist durch brenzliche Bestandtheile stark verunreinigt, welche sich nach dem Neutralisiren mit Säuren durch den Geruch verrathen. Ein schwefelhaltiges Ammoniak ist für die meisten Zwecke zu verwerfen. Man weist den Schwefelgehalt leicht durch Bleilösung nach. Für die quantitative Bestimmung des Ammoniaks genügt in den meisten Fällen das specifische Gewicht. Wo es auf grössere Genauigkeit ankommt, ist jedoch die alkalimetrische Titration vorzuziehen.

19. Natriumnitrit (Salpetrigsaures Natron). [$NaNO_2$]

Das Natriumnitrit bildet im reinen Zustande farblose Krystalle, welche kein Krystallwasser enthalten und an der Luft leicht Feuchtigkeit anziehen. Es löst sich sehr leicht unter starker Wärmeabsorption in Wasser. Mineralsäuren zersetzen es leicht unter Entwickelung von rothen Dämpfen.

Das Natriumnitrit ist ein sehr wichtiges Agens für die Darstellung der Azofarbstoffe. Es dient dazu, primäre aromatische Basen in saurer Lösung in Diazoverbindungen überzuführen. Ausserdem findet es Verwendung zur Darstellung von Nitrosoverbindungen, namentlich des Nitrosodimethylanilins, welches zur Herstellung des Methylenblaus dient. Es kommt gegenwärtig in grosser Reinheit in den Handel. Es giebt Producte, welche bis 99% $NaNO_2$ enthalten. Im Durchschnitt pflegt jetzt das technische Natriumnitrit 94—97procentig zu sein.

Da es für seine Anwendung durchaus nöthig ist, dass man seinen Gehalt genau kenne, so ist eine quantitative Bestimmung desselben von Wichtigkeit. Nach Feldhaus lässt sich die salpetrige Säure sehr genau mit Chamäleon titriren.

Bei dieser Bestimmungsmethode darf die angewandte Nitritlösung nicht mehr als $\frac{1}{1000}$ Aequivalent (also nur 0,069 g) $NaNO_2$ in 200 ccm enthalten, da sonst beim Ansäuern der Flüssigkeit leicht salpetrige Säure entweicht. Man stellt den Titer der Chamäleonlösung am Besten auf salpetrigsaures Silber, von dem man 0,154 g ($\frac{1}{1000}$ Aequivalent) in 200—300 ccm Wasser löst, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach ansäuert und mit Chamäleon bis zur Hellrothfärbung titrirt. Da die Färbung des Chamäleons, besonders zuletzt, nur langsam verschwindet, so ist nach jedem Hinzufügen einige Zeit zu warten. Das angewandte destillirte Wasser muss auf Chamäleon ohne Wirkung sein.

Da häufig trotz aller Vorsicht etwas Salpetrigsäuregas entweicht, schlägt A. Kraft[1]) vor, die neutrale Nitritlösung mit einem Chamäleonüberschuss zu versetzen, die Lösung anzusäuern und schliesslich mit einer Eisensalzlösung zurückzutitriren. Bei dieser Modification des Verfahrens erwies sich das Silbernitrit zur Titerstellung als überflüssig, da der auf dasselbe gestellte Titer völlig mit dem gewöhnlichen Eisentitre übereinstimmende Resultate lieferte.

Die Ausführung der Analyse ist folgende: 1. Man löst etwa 4 g Permanganat zum Liter. 2. Man löst 28 g schwefelsaures Eisenoxydulammoniak zum Liter und stellt auf diese Flüssigkeit die Chamäleonlösung. Da es schwierig ist, von dem zu untersuchenden Nitrit eine kleinere gleichmässige Durchschnittsprobe zu nehmen, empfiehlt es sich vorerst 100 g zum Liter zu lösen. Von dieser Lösung werden 25 ccm zum Liter und von der so verdünnten wieder 50 ccm zum Liter gemischt. Man hat alsdann eine Lösung von 0,125 g im Liter. Dieser Lösung wird ein Ueberschuss von Chamäleonlösung (etwa 30—40 ccm) zugesetzt. Man fügt im dünnen Strahl etwa 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:1) hinzu, lässt eine halbe Stunde stehen, entfärbt mit einem Ueberschuss von Eisenlösung und titrirt dann wieder mit Chamäleon bis zur schwachen Röthung. Da zur Färbung von 1 l Wasser ca. 0,2 ccm Chamäleonlösung nöthig sind, werden diese in Abzug gebracht.

So umständlich diese Methode sich in der Beschreibung ausnimmt, ist sie doch schneller auszuführen, als die von Feldhaus, da bei der Titration des Eisenüberschusses die Chamäleonfärbung augenblicklich verschwindet, während dieses bei directer Titration des Nitrits nur langsam von Statten geht. Die Rechnung ergiebt sich im Uebrigen von selbst. Berechnet man den Werth der zugesetzten Chamäleonlösung auf Eisen, zieht die verbrauchte Eisenlösung und die zu viel zugesetzten 0,2 ccm Chamäleon ab, so hat man den dem Nitrit entsprechenden Eisentitre, wobei 2 Aeq. Fe = 112, 1 Aeq. $NaNO_2$ = 69 entsprechen.

Ausserdem ist ein Gehalt an freiem Alkali zu beachten, welcher allerdings bei hochprocentigem Nitrit kaum vorkommt. Derselbe lässt sich leicht alkalimetrisch titriren.

20. Kaliumbichromat. [$K_2Cr_2O_7$]

Das Kaliumbichromat ist ein äusserst wichtiges Oxydationsmittel und findet namentlich in grossen Mengen für die Alizarinfabrikation Verwendung, wo es zur Ueberführung des Anthracens in Anthrachinon dient.

Das käufliche Product ist häufig mit schwefelsaurem Kali ver-

[1]) Privatmittheilung.

unreinigt, mit welchem es isomorph ist und zusammenkrystallisirt. Es lässt sich dieses in salzsaurer Lösung durch Chlorbarium bestimmen. Die sicherste Untersuchungsmethode ist immer die Chromsäurebestimmung, welche sich am bequemsten titrimetrisch mit Eisenoxydulsalz ausführen lässt. Man fügt zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Chromats, so lange von einer gestellten Eisenoxydulsalzlösung, bis ein Tropfen auf einer weissen Porzellanplatte mit rothem Blutlaugensalz keine Blaufärbung mehr giebt. $1\,CrO_3 = 3\,FeO$.

II. Abtheilung.

Die Farbstoffe.

(Allgemeines.)

Die Untersuchung der fertigen Farbstoffe ist eine Arbeit, welche sich sowohl von sämmtlichen analytischen Arbeiten, als auch von der zuvor beschriebenen Untersuchung der Rohstoffe wesentlich unterscheidet. Wenn bei den Letzteren schon häufig die analytischen Methoden im Stiche lassen und man sich durch Vergleichung mit bekannten Probeobjecten zu helfen suchen muss, so ist dieses noch mehr bei den Farbstoffen der Fall, namentlich da, wo es sich um die Werthbestimmung der Handelswaaren handelt.

Die im Laboratorium der Farbenfabriken vorkommenden Untersuchungen von fertigen Farbstoffen können zweierlei Art sein: 1) Es handelt sich darum, einen seiner Natur und Herkunft nach unbekannten Farbstoff zu untersuchen und seine chemische Constitution und Darstellung kennen zu lernen, oder: 2) Es soll ein bekannter oder unbekannter Farbstoff auf seinen Farbewerth im Vergleich zu anderen Producten, beziehungsweise auf seine Nüance und Färbekraft untersucht werden. In dem ersteren dieser Fälle wird man vorerst ebenfalls die Nüance und das Färbevermögen feststellen, da diese für die Erkennung des Körpers wichtige Anhaltspunkte bieten. Die ausführliche Untersuchung der Farbstoffe soll am Schlusse des Abschnittes abgehandelt werden, da sie eine genaue Kenntniss der hier in Frage kommenden Körper voraussetzt.

Für die eigentliche Werthbestimmung der Farbstoffe giebt es kein anderes Mittel als das quantitative Färben gegen bekannte Vergleichsobjecte. Alle sonstigen, zu diesem Zweck vorgeschlagenen analytischen Methoden, z. B. das Titriren mit unterschwefligsaurem Natron oder Chlorkalklösung, sind für die Praxis vollkommen werthlos. Dasselbe gilt von den meisten gewichts-

analytischen Bestimmungen der färbenden Substanzen. Höchstens kann man bei sonst ganz reinen chemischen Individuem Feuchtigkeitsbestimmungen etc. vornehmen. Die Farbstoffe, wie diese von den Fabriken abgegeben werden, namentlich aber wie sie in den Kleinhandel kommen, sind nur im allerseltensten Falle annähernd reine chemische Verbindungen. Gewöhnlich wird denselben eine mehr oder minder grosse Quantität eines indifferenten Verdünnungsmittels z. B. Kochsalz, Dextrin, Zucker etc. zugesetzt. Dieser Zusatz kann durchaus nicht als eine Verfälschung angesehen werden! In der Fabrikation fallen die einzelnen Darstellungen nicht immer in gleicher Stärke und Reinheit aus, das Product ist oftmals etwas farbreicher, ein andermal dagegen farbärmer. Der Consument verlangt nun aber von dem Fabrikanten ein durchaus gleichmässiges Product. Er will genau wissen, wieviel er von demselben auf eine gewisse Quantität Wolle, Seide etc. nöthig hat, um einen bestimmten Farbenton zu erreichen. Dem Fabrikanten bleibt demnach nichts anderes übrig, als die schwächste, aus der Fabrikation hervorgehende Waare als Typ zu benutzen, stärker ausfallende Operation dagegen durch Hinzumischung eines indifferenten Vehikels, auf die Normalstärke zu bringen. Noch weitere Verdünnung erleiden die Farbstoffe häufig, wenn sie in den Kleinhandel übergehen und es sind uns hier Präparate vorgekommen, welche kaum 20 % Farbstoff enthielten.

Unter diesen Umständen ist es nun durchaus nöthig, dass sowohl Käufer als Verkäufer den Farbstoffgehalt der Producte vergleichend feststellen können. Bevor wir das eigentliche quantitative Färben eingehend besprechen, ist es nöthig die Umstände kennen zu lernen, unter denen sich die verschiedenen Farbstoffe auf der Faser fixiren.

Im Allgemeinen zeigen die Theerfarbstoffe ein directes Vereinigungsbestreben zu der thierischen Faser, somit zu Wolle und Seide. Der pflanzlichen Faser z. B. Baumwollen- und Leinenfaser geht diese Eigenschaft ab. Diese bedarf besonderer Fixirungsmittel z. B. von Gerbsäure, Thonerde, Zinnoxyd etc., mit denen die Farbstoffe unlösliche Verbindungen eingehen. Einige Pflanzenfasern, z. B. die sogenannte Jute, besitzen, vermuthlich durch ihren Gerbsäuregehalt, die Eigenschaft, die meisten Farbstoffe ohne solche Beizen zu fixiren. Andererseits giebt es auch Farbstoffe, welche sich ohne Beizen auf Baumwolle anfärben lassen.

Die Umstände, unter denen sich die Farbstoffe auf der thierischen Faser fixiren, sind ausserdem verschieden. So färben sich die meisten Farbstoffe, deren färbendes Princip das Salz einer organischen Base ist, nur im neutralen oder schwach essigsauren Bade aus. Der Zusatz einer Mineralsäure, oder eines sauren Salzes verhindert das Anziehen an die Faser fast vollständig. Zu dieser Gruppe, welche wir als „Neutralfarbstoffe“ bezeichnen wollen, gehört das Rosanilin und ein grosser Theil seiner Derivate. Besitzt der Farbstoff als solcher dagegen den Charakter

einer Säure so ist für das Auffärben desselben die Gegenwart einer Mineralsäure, oder eines sauren Salzes nöthig. Wir nennen diese Gruppe: „Säurefarbstoffe“. Hierher gehören die meisten Sulfosäuren sowie die Phtaleinfarbstoffe. Einige Sulfosäuren, so z. B. die Monosulfosäure des Triphenylrosanilins zeigen die Eigenschaft, dass sich ihre Salze in schwach alkalischer Lösung mit der Faser vereinigen. Es findet alsdann ein viel gleichmässigeres Durchdringen der Faser statt. In einem sauren Bade kommt dann schliesslich der Farbstoff erst zur vollen Entwickelung. Diese Farbstoffe werden als Alkalifarbstoffe bezeichnet.

Will man einen Farbstoff behufs seiner Werthbestimmung färben, so sucht man vorerst zu ermitteln, in welche jener drei Hauptgruppen derselbe gehört, und wählt nun einen Farbstoff von bekannter Stärke und möglichst gleicher Nüance als Typ.

Das Probefärben. Für das eigentliche quantitative Färben bedarf man einiger graduirter Pipetten, zweier tiefer Schalen von möglichst gleichem Inhalt, je nach der Natur der Farbe aus Porzellan oder verzinntem Kupfer, die der Bequemlichkeit wegen mit einem Stiel versehen sind. In Ermangelung derselben können auch Bechergläser dienen. Als zu färbendes Material wählt man gewöhnlich Wolle, und zwar am besten das sogenannte Zephyrgarn (öfters auch Baumwolle oder Seide).

Man bindet aus dem Wollgarn zwei genau gleich schwere ringförmige Stränge von etwa 5 g Gewicht.

Es werden nun sowohl von der zu untersuchenden Farbe, als auch von der zum Typ gewählten, etwa 0,5 g genau abgewogen, und in passenden Kölbchen in je 100 ccm heissem Wasser gelöst. (In einzelnen Fällen wendet man auch Spiritus an.) Man füllt jetzt die beiden Schalen bis zu gleicher Höhe mit heissem Wasser an und netzt die Wollstränge darin vollständig durch Umherziehen mit einem Glasstab. Alsdann hebt man die Wollstränge heraus, und fügt jeder Schale genau gemessen etwa 10 ccm der Farbstofflösung (je nach Erforderniss mit oder ohne Beize) hinzu. Man rührt gut um, bringt die Stränge hinein, und zieht dieselben fleissig in der Flüssigkeit um. Bei den meisten Farbstoffen wird schliesslich auf dem Wasserbade oder auf freiem Feuer, bis nahe zum Siedepunkt, oder wohl auch zum wirklichen Sieden erhitzt.

Das Färbbad wird meistens von der Wolle vollständig ausgezogen, und bleibt schliesslich nur schwach gefärbt. Schon vor Erreichung dieses Punktes sieht man bei einiger Uebung, ob erhebliche Stärkedifferenzen zwischen beiden Färbungen vorhanden sind. Ist dieses der Fall, so fügt man zu der schwächeren Partie noch etwas von der abgemessenen Farblösung, bis nach vollständiger Ausfärbung beide Proben genau dieselbe Tiefe zeigen. Bei dieser Vergleichung muss man die beiden Stränge gleichzeitig aus dem Bade ziehen, da sonst der verschiedene Feuchtigkeitsgrad

derselben eine richtige Beurtheilung sehr erschwert. Die Stränge werden darauf in Wasser gewaschen, und getrocknet, da häufig erst im trocknen Zustande feinere Unterschiede zu Tage treten.

Das richtige Einstellen zweier Färbungen erfordert ziemlich viel Uebung, vor Allem aber einen gut ausgeprägten Farbensinn. Mit Hilfe dieser Eigenschaften wird man bei einigen Farben noch eine Stärkedifferenz von 2 % herausfinden. Auch wird man bei einiger Uebung die Stärkedifferenzen soweit annähernd taxiren können, dass man bei einer zweiten Färbung das richtige Verhältniss sofort trifft. Die Fehlergrenzen sind übrigens je nach der Natur des Farbstoffes sehr verschieden. So ist z. B. die Bestimmung von rein gelben Farbstoffen die am wenigsten genaue. Ausserdem ist man leicht grossen Täuschungen ausgesetzt, wenn die Farbstoffe in Reinheit und Nüance von einander abweichen.

Die Färbungen auf gebeizter Baumwolle werden in ähnlicher Weise ausgeführt, wie die auf Wolle, nur pflegt man in diesem Falle das Bad nicht höher als auf ca. 50° zu erhitzen. Ausser auf ihre Farbstärke und Nüance werden die Farbstoffe noch häufig auf ihre Licht- und Waschechtheit geprüft. Für den ersteren Zweck zertheilt man den gefärbten Strang in zwei Theile, bewahrt den einen Theil an einem vor Licht geschützten Ort und hängt den andern an ein Fenster, wo er häufig den Sonnenstrahlen ausgesetzt ist. Durch zeitweises Vergleichen Beider wird man den Grad der Lichtechtheit leicht constatiren können. Bei einer Probe auf die Waschechtheit setzt man ebenfalls eine Hälfte den üblichen Waschproceduren aus und vergleicht nach dem Trocknen mit der Andern. Selbstverständlich erleidet die Art und Weise des Färbens je nach der Natur des Farbstoffes mancherlei Abänderungen, welche bei den betreffenden Farbstoffen selbst erörtert werden sollen.

A. Farbstoffe, welche sich von organischen Basen ableiten.

1. Rosanilin. (Triamidotoluyldiphenylcarbinol.)

$[C_{20} H_{20} N_3 . HO]$

Das Rosanilin bildet im reinen Zustande farblose, an der Luft sich röthende Blättchen. Gegen Säuren verhält es sich wie eine ziemlich starke Base und bildet unter Wasserabspaltung mit denselben zwei Reihen von Salzen. Die Salze mit einem Molekül Säure zeichnen sich durch ihren Farbstoffcharakter aus und sind vor Allem von Wichtigkeit. Sie besitzen eine grosse Krystallisationsfähigkeit, ihre Lösungen sind schön roth und zeigen ein sehr bedeutendes Farbvermögen. Die dreifach sauren Salze sind ungefärbt und werden schon durch Wasser wieder zerlegt.

Aus der Lösung der Salze wird durch Zusatz von Alkalien die Base

wieder regenerirt. Ammoniak bewirkt diese Abscheidung langsamer als Natron- oder Kalihydrat. Andererseits treibt das Rosanilin beim Kochen mit einer Salmiaklösung Ammoniak aus und verwandelt sich allmählich in das Chlorhydrat.

Die einsäurigen Salze des Rosanilins sind in Wasser meist ziemlich schwierig löslich. Bei ihrem ausserordentlich hohen Färbevermögen genügt diese Löslichkeit jedoch, um der Flüssigkeit eine tiefrothe Färbung zu geben. Die Base selbst löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem jedoch ziemlich bedeutend. Beim Erkalten scheidet sie sich daraus fast vollständig, in Gestalt zarter, farbloser Blättchen wieder ab.

In den Handel kommen: das Chlorhydrat, das Acetat und die freie Base. Ersteres wird namentlich unter dem Namen Fuchsin direct als Farbmaterial benutzt, seltener das Zweite, während das Letztere nur zur Herstellung von Anilinblau Verwendung findet.

a) Rosanilinchlorhydrat. (Fuchsin.) [$C_{20}H_{20}N_3Cl$]

Das salzsaure Rosanilin bildet mehr oder weniger gut ausgebildete cantharidenglänzende Krystalle. Es ist in kaltem Wasser nur schwierig, etwas leichter in heissem, sehr leicht in Spiritus löslich.

Das Fuchsin des Handels wird nicht nur nach seiner Reinheit und Nüancen, sondern auch nach dem äusseren Ansehen und der Grösse seiner Krystalle zu verschiedenen Marken sortirt. Die grössten und schönsten Krystalle werden gewöhnlich als Diamant-Fuchsin bezeichnet. Die kleinkrystallisirte Handelswaare wird weniger hochbezahlt, obwohl ihre Qualität der Ersteren häufig nicht nachsteht.

Bei der Untersuchung des Fuchsins ist einmal eine Färbung und ausserdem eine Feuchtigkeitsbestimmung bei 100° vorzunehmen. In einzelnen Fällen ist auch der Arsengehalt zu prüfen, welcher in dem nach dem Arsensäureverfahren dargestellten Product stets vorhanden ist.

Ausser dem Chlorhydrat kommt hier und da noch das Acetat im Handel vor, welches sich von jenem durch grössere Löslichkeit auszeichnet und gewöhnlich nicht krystallisirt ist.

b) Rosanilin. (Base.)

Das Handelsproduct, welches ausschliesslich zur Anilinblaufabrikation dient, bildet gewöhnlich mehr oder weniger rothbraun gefärbte Krystallblättchen. Seine Untersuchung besteht ebenfalls in einem Färbeversuch und einer Wasserbestimmung bei 100°. Da aber manche Rosanilinsorten, trotzdem sie diese Proben bestanden, sich nicht gut zur Blaufabrikation eignen, so sind ausserdem in dieser Richtung Versuche anzustellen. Der Grund liegt wohl darin, dass das Blau eine viel subtilere Nüance ist, als

die des Rosanilins, vielleicht auch darin, dass sich die Homologen und Isomeren des Rosanilins in dieser Hinsicht nicht gleich verhalten.

Man färbt das Fuchsin im neutralen Bade einfach in Wasser gelöst. Das freie Rosanilin bringt man durch Zusatz von etwas Essigsäure in Lösung. Es fixirt sich auf Wolle, Seide und Leder ohne Beize. Baumwolle wird am Besten mit Tannin gebeizt. Die Nüance der Rosanilinfärbung ist ein ins Bläuliche ziehendes Roth.

Concentrirte Säuren, z. B. Salzsäure, entfärben das Rosanilin, Wasser stellt die Färbung wieder her. In wässrigen Lösungen der Rosanalinsalze erzeugen Alkalien einen braunrothen, Tannin einen schön rothen Niederschlag.

Schüttelt man die mit Alkali versetzte Lösung mit Aether, so nimmt dieser eine gelbbraune Fluorescenz an. Schüttelt man den Aether mit verdünnter Essigsäure, so ertheilt er dieser wieder die rothe Fuchsinfarbe. Schweflige Säure entfärbt das Rosanilin; die Färbung tritt jedoch bei längerem Stehen an der Luft wieder hervor.

Das Rosanilin wird durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und Toluidin mittelst Arsensäure oder Nitrobenzol dargestellt. Dabei liefern Gemenge von Anilin und Parotoluidin das Pararosanilin, während bei gleichzeitiger Gegenwart von Orthotoluidin das gewöhnliche Rosanilin entsteht. Ein Gemisch von Orthotoluidin mit Anilin liefert nach den Untersuchungen von Fischer kein Rosanilin.

2. Rosanilinsulfosäure.[1]) (Säurefuchsin, Fuchsin S.)

Der unter dem Namen Säurefuchsin in den Handel kommende Farbestoff ist meistens das saure Natron- oder Kalksalz, der noch nicht näher untersuchten Rosanilinsulfosäure. Die rothe Lösung desselben wird durch einen Alkaliüberschuss entfärbt, starke Säuren färben es nur bei grosser Concentration gelbbraun. Gegen die thierische Faser verhält es sich als Säurefarbstoff. Die Nüance ist der des gewöhnlichen Fuchsins ziemlich gleich.

Das Säurefuchsin findet in der Wollfärberei eine ausgedehnte Anwendung und bietet vor dem gewöhnlichen Fuchsin den Vortheil, dass es sich mit anderen Säurefarbstoffen beliebig mischen lässt.

3. Hofmann's Violett. (Triaethylrosanilin.)

$[C_{20}H_{18}N_3(C_2H_5)_3J_2]$

Das Triaethylrosanilin[2]), welches in Form seines Jod- und Chlorhydrats früher eine bedeutende Rolle in der Farbenindustrie spielte, ist jetzt ziemlich vollständig durch das wohlfeilere Methylviolett verdrängt. Das Jod-

[1]) D. R. P. 2096 u. 8764.

[2]) Dasselbe wird durch Behandlung von Rosanilin mit Jodaethyl in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von freiem Alkali dargestellt.

hydrat, welches zu Anfang ausschliesslich in den Handel kam, bildet grünglänzende, mehr oder weniger ausgebildete Krystalle. Es ist in Wasser fast unlöslich, löst sich jedoch leicht mit schön violetter Farbe in Spiritus. Das Chlorhydrat bildet grünglänzende geschmolzene Massen und ist in Wasser leicht löslich.

Es ist in seiner Nüance, sowie in seinem sonstigen Verhalten den Methylvioletten durchaus ähnlich und wird wie diese gefärbt, mit dem Unterschiede, dass das Jodhydrat stets zuvor in Spiritus gelöst werden muss.

4. Methylviolett.

(Chlorhydrat des Pentamethylpararosalins.)

$[C_{19} H_{18} N_3 (CH_3)_5 Cl]$

Lit. A. W. Hofmann, Ber. d. chem. Ges. 1873. 352.
E. u. O. Fischer, Ber. d. chem. Ges. 1878. 2097. — 1879. S. 799 u. 2345.

Das Methylviolett bildet grünglänzende amorphe Massen, seltener ausgebildete Krystalle. Es löst sich leicht, mit schön violetter Farbe in Wasser, sowie in Alkohol. Aus der wässrigen Lösung scheiden Alkalien die Base in Gestalt eines violettbraunen Niederschlags ab. Alkoholische Lösungen werden durch Alkalien entfärbt; Kochsalz fällt den Farbstoff aus wässriger Lösung fast vollständig aus. Versetzt man eine wässrige Lösung von Methylviolett allmählich mit einer starken Mineralsäure, so färbt sich dieselbe zuerst blau, bei weiterem Zusatz grün, bei einem grossem Ueberschuss verschwindet die Farbe mit Zurücklassung eines schmutzigen Brauns. Beim Verdünnen mit Wasser treten dieselben Farbeverbindungen in der umgekehrten Reihenfolge auf. Durch Reductionsmittel wird das Methylviolett in eine ziemlich luftbeständige Leukobase verwandelt. Durch Behandlung mit Jod- oder Chlormethyl wird es theilweise in Methylgrün verwandelt.

Das Methylviolett gehört zu den wichtigsten Farbstoffen, einmal findet es als solches ziemlich starke Verwendung, ausserdem dient es als Zwischenproduct bei der Darstellung des Methylgrüns.

Man findet im Handel, abgesehen von den benzylirten Violetts (siehe weiter unten) verschiedene blauere und röthere Marken vertreten. Von diesen sind die Letzteren meistens Producte, welche aus einem Gemenge von Di- und Monomethylanilin dargestellt sind.

Das Methylviolett ist wie das Rosanilin eine Neutralfarbe, und färbt sich wie dieses direct auf Wolle, Seide und Leder, während Baumwolle einer Tanninbeize bedarf. Säuren und saure Salze verhindern das Aufgehen auf die Faser.

Darstellung. Dimethylanilin wird in geeigneter Weise mit Kupferchlorid und chlorsaurem Kali behandelt. Die zunächst entstehende unlösliche Kupferverbindung wird durch Behandlung mit Schwefelnatrium

zersetzt, wobei das Kupfer in unlösliches Sulfid verwandelt wird. Das durch verdünnte Salzsäure ausgezogene Violett wird aus der Lösung mit Kochsalz gefällt.

5. Gebläute (benzylirte) Violetts.

Es finden sich gegenwärtig Violett-Farbstoffe im Handel, die im Allgemeinen ein dem Methylviolett sehr ähnliches Verhalten zeigen, sich von diesem jedoch durch ihren viel blaueren Ton unterscheiden. Dieselben werden durch Behandlung der Methylviolettbase mit Benzylchlorid dargestellt. Die Zusammensetzung und Constitution dieser Körper ist unbekannt, möglicherweise treten hier Methylgruppen aus und werden durch Benzylgruppen ersetzt. Die gebläuten Violetts sind in ihrem allgemeinen Verhalten dem Methylviolett durchaus analog. Sie sind in Wasser löslich und färben sich genau wie dieses.

6. Methylgrün. $[C_{19}H_{13}(CH_3)_6N_3 . Cl_2]$

Lit. E. u. O. Fischer, Ber. d. chem. Ges. 1879. 2350.

Das Methylgrün kommt jetzt fast ausschliesslich in Form seines Chlorzinkdoppelsalzes in den Handel. Dasselbe bildet schön grünglänzende Krystallblättchen, welche sich in Wasser mit prachtvoll bläulich grüner Farbe lösen. Die wässrige Lösung wird durch Alkalien nur sehr schwer und unvollständig gefällt. Kochsalz fällt nur das Zinkdoppelsalz, nicht aber das reine Chlorhydrat. Das Methylgrün geht durch Erhitzen auf etwas über 100° unter Verlust von Chlormethyl in Violett über (Unterschied von Bittermandelölgrün). Am deutlichsten zeigt sich diese Erscheinung, wenn man einen mit der Grünlösung getränkten Papierstreifen vorsichtig über der Flamme erhitzt. Auch an gefärbten Stoffen lässt sich dieser Farbenwechsel wahrnehmen.

Das Methylgrün kommt in verschiedenen Marken in den Handel. Die reinsten und werthvollsten Marken zeigen eine mehr ins Gelbgrün spielende Nüance. Die blauen Sorten sind noch mehr oder weniger mit Violett verunreinigt und stehen niedriger im Preise.

Das Methylgrün zeigt in Betreff seiner färbenden Eigenschaften einige Abweichungen von den übrigen Rosanilinderivaten. Es färbt sich direct nur auf die Seidenfaser, während Wolle an und für sich wenig davon fixirt. Um es auf Wolle zu färben wird diese am besten zuvor mit präcipitirtem Schwefel imprägnirt.

Auf ein Kilo Wolle wendet man eine Lösung von 500 g unterschwefligsaurem Natron in 30 l Wasser an. Man setzt der Flüssigkeit 100 g Schwefelsäure zu, weicht die Wolle ein und lässt sie 12 Stunden darin liegen. Der sich ausscheidende Schwefel schlägt sich zum grössten Theil auf der Wollfaser nieder, welche dadurch die Fähigkeit erlangt, das Methylgrün

zu fixiren. Die herausgenommene Wolle muss so lange gewaschen werden, bis sie nicht mehr sauer reagirt. Da eine Lösung des Methylgrüns sich beim Kochen allmählich unter Violettbildung zersetzt, so wird in einem 50—60° warmen Bade ausgefärbt.

Baumwolle wird zuvor mit Gerbsäure gebeizt. Häufig wird dem Methylgrün durch ein Bad von Pikrinsäure nachträglich eine gelblichere Färbung ertheilt.

Darstellung. Das Methylgrün wird durch Behandlung der in Methylalkohol gelösten Methylviolettbase mit Chlormethyl dargestellt. Es entsteht so ein Gemenge von Grün mit violetten Farbstoffen. Erstere werden aus wässriger Lösung durch vorsichtiges Neutralisiren mit Soda oder kohlensaurem Kalk unter Zusatz von Kochsalz abgeschieden. Das Grün wird schliesslich durch Zusatz von Chlorzinklösung als Zinkdoppelsalz gefällt.

7. Jodgrün.

Das Jodgrün wurde früher durch Behandlung des Rosanilins, später des Methylvioletts mit Jodmethyl dargestellt. Das aus dem Methylviolett dargestellte Product ist jedenfalls dem Methylgrün in seinem färbenden Princip identisch. Ob dieses auch mit dem aus Rosanilin dargestellten Product der Fall ist, lässt sich augenblicklich noch nicht entscheiden. Das Jodgrün kam zuerst in Form des in Spiritus löslichen Pikrats in den Handel, welches bald durch das Zinkdoppelsalz verdrängt wurde. Letzteres ist nur zum Theil eine Jodverbindung. Das Jodgrün ist gegenwärtig durch das Methylgrün fast vollständig vom Markt verdrängt. Seine Eigenschaften fallen fast gänzlich mit denen des Methylgrüns zusammen. Auch gelten für das Jodgrün dieselben Färbemethoden wie für jenes.

8. Malachitgrün. $[C_{19}H_{13}N_2(CH_3)_4 . HO]$

(Bittermandelölgrün, Säuregrün, Victoriagrün, Solidgrün, Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol.)

Lit. O. Döbner D. P. No. 4322.
E. u. O. Fischer Ber. d. chem. Ges. 1878. 1879.

Farblose Base, welche mit Säuren analog dem Rosanilin unter Wasserabspaltung gefärbte Salze bildet.

Diese Salze sind Verbindungen des inneren Anhydrids $C_{23}H_{24}N_2$ mit 1 Mol. Säure. Von den Salzen zeichnen sich besonders das Chorzinkdoppelsalz und das Oxalat durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Die Salze sind grün mit metallischem Reflexe und lösen sich leicht in Wasser und Alkohol mit prachtvoll grüner Farbe. — Alkalilauge fällt daraus sofort, Natriumcarbonat und Ammoniak langsam die farblose Base. Starke Mi-

neralsäuren führen die Farbe durch Gelbgrün schliesslich in ein schmutziges Gelbbraun über. Die aus den Salzen abgeschiedene Base löst sich anfangs ziemlich farblos in verdünnten Säuren. Erst beim Erwärmen tritt die Farbstoffbildung ein. Durch Reduction wird der Farbstoff in die entsprechende Leukobase übergeführt. Das Säuregrün unterscheidet sich von dem sonst sehr ähnlichen Methylgrün dadurch, dass seine Farbe nicht wie bei diesem durch Erhitzen in Violett übergeht. Man kann durch diese Eigenschaft auch die Producte auf gefärbten Stoffen leicht von einander unterscheiden. Das Säuregrün ist ein schöner sehr starker Farbestoff und droht das Methylgrün allmählich vom Farbenmarkt zu verdrängen.

Es bildet gewissermaassen den Uebergang von den Neutralfarbstoffen zu den Säurefarbstoffen, indem es die Anwendung schwachsaurer Beizen gestattet. (Alaun, Zweifach-Chlorzinn.) Der Farbstoff färbt sich auf Seide direct, Wolle wird zuvor wie beim Methylgrün geschwefelt, und Baumwolle mit Tannin gebeizt. In den Handel kommt sowohl das Zinkdoppelsalz als das Oxalat. Die Beständigkeit des Säuregrüns gegen hohe Temperatur, seine Unempfindlichkeit gegen Säuren, sowie die durch seine hohe Färbekraft bewirkte grössere Wohlfeilheit zeichnen das Säuregrün vor dem Methylgrün vortheilhaft aus, während es in Schönheit der Nüance diesem im Allgemeinen nachsteht. Ein dem Säuregrün sehr nahestehendes Product kommt unter dem Namen „Brillantgrün“ in den Handel, und zeichnet sich vor diesem durch eine gelbstichigere Nüance aus.

Darstellung. 1) Durch Erhitzen von Bittermandelöl mit Chlorzink und Dimethylanilin wird die dem Grün entsprechende Leukobase das Tetramethyldiamidotriphenylmethan dargestellt und diese durch Oxydation mit Braunstein in den Farbstoff übergeführt. 2) Benzotrichlorid wird mit Dimethylanilin und Chlorzink erwärmt, wobei sich der Farbstoff direct bildet.

9. Alkaligrün. (Helvetiagrün.)

Natronsalz der Sulfosäure des Bittermandelölgrüns. Dunkelgrünes Pulver, welches sich in Wasser mit schwach grünlicher Färbung löst. Säuren färben diese Lösung prachtvoll grün. Das Alkaligrün vereinigt sich analog dem Alkaliblau in alkalischer Lösung mit der Faser und wird wie dieses gefärbt. (Siehe oben.) Es kann desshalb auch in beliebiger Weise damit nüancirt werden.

Darstellung. 1) Säuregrün wird durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in die Sulfosäure übergeführt. 2) Tetramethyldiamidotriphenylmethan wird in eine Sulfosäure und Letztere durch Behandlung mit Oxydationsmitteln in das Grün übergeführt.

10. Chrysanilin. (Phosphin.) [$C_{20}H_{17}N_3$]

Bildet im reinen Zustande ein hellgelbes, in Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht lösliches Pulver. Es ist eine ausgesprochene Base und bildet meistens leicht lösliche, gut krystallisirende Salze, welche sehr schöne gelbe Farbstoffe darstellen.

Das am schwersten lösliche, krystallisationsfähigste Salz ist das Nitrat. Das Chrysanilin besitzt Eigenschaften, welche von denen der übrigen basischen Farbstoffe erheblich abweichen und die demselben eine fast isolirte Stellung in der Reihe der künstlichen Farbstoffe anweisen. Höchst merkwürdig ist die grosse Beständigkeit dieses Körpers. Die Base lässt sich unter anderm theilweise unzersetzt destilliren, eine Eigenschaft, die noch wenig beobachtet zu sein scheint. In concentrirter Salpetersäure löst sie sich ohne Veränderung zu erleiden. Bei längerem Stehen scheidet sich aus dieser Lösung das Nitrat in schönen Krystallen ab. Brom scheint substituirend darauf einzuwirken; das entstehende Substitutionsproduct ist ebenfalls ein gelber Farbstoff.

Das Phosphin des Handels ist stets mehr oder weniger reines Chrysanilinnitrat. Dasselbe ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Versetzt man diese Lösung mit dem gleichen Volum concentrirter Salpetersäure, so erhält man nach dem Erkalten das Salz in Form eines Conglomerats von feinen gelben Krystallnadeln. Mineralsäuren verändern die Farbe der Chrysanilinlösung nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe mit gelber Farbe, rauchende verwandelt es theilweise in eine Sulfosäure. Eine Chrysanilinlösung wird durch Zinkstaub entfärbt, die Färbung kehrt jedoch an der Luft sehr schnell wieder zurück. Das Chrysanilin ist ein sehr schöner gelber Farbstoff, dessen Nüance etwas ins Röthliche hinüberspielt. Seiner allgemeinen Anwendung steht vor Allem sein ziemlich hoher Preis entgegen.

Es ist ausser dem Chrysoïdin der einzig gelbe Farbstoff, welcher sich nach Art der Neutralfarbstoffe fixiren lässt und hat vor jenem den Vorzug viel grösserer Echtheit und Schönheit der Nüancen. Das Chrysanilin färbt sich im neutralen Bade direct auf Wolle und Seide, ausserdem auf mit Tannin gefärbter Baumwolle.

Darstellung. Das Chrysanilin bildet sich bei der Darstellung des Rosanilins mit Arsensäure oder Nitrobenzol als Nebenproduct. Es wird aus den Mutterlaugen des Fuchsins durch umständliche partielle Fällung abgeschieden und schliesslich durch Krystallisation aus concentrirter Salpetersäure gereinigt.

11. Ledergelb.

Unter dieser Bezeichnung kommt ein gelber Farbstoff in den Handel, welcher aus den bei der Fabrikation des Fuchsins abfallenden Mutterlaugen als Nebenproduct gewonnen wird. Das Ledergelb ist ein sehr unreines

Product, welches Chrysanilin und nebenbei wahrscheinlich noch andere gelbe Farbstoffe enthält.

Es findet ausschliesslich in der Lederfärberei Anwendung.

12. Grenadin. (Grenade, Cerise.)

Unter diesem Namen finden sich Farbstoffe im Handel, welche bei der Fabrikation des Rosanilins als Nebenproducte abfallen. Dieselben enthalten meist noch viel Rosanilin, ausserdem aber Chrysanilin und violette Farbstoffe (Mauvanilin?) als Nebenprodukte. Derartige Producte zeigen in der Art und Weise zu färben, den Charakter der Rosanilinfarbstoffe. Ihre Nüance ist wenig rein, meist etwas ins gelbliche spielend. Sie werden besonders in der Lederfärberei angewandt und dienen ausserdem zur Herstellung von Misch- und Modefarben.

13. Safranin. [$C_{20}H_{20}N_4$]

Ist eine starke Base, deren Salze schön rothe Farbstoffe darstellen. Das übliche Handelsproduct ist das Chlorhydrat. Es bildet dieses in reinem Zustande metallisch schimmernde braune Krystallnadeln, welche schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem, noch leichter in Alkohol löslich sind. Die Farbe der concentrirten Lösungen ist gelbroth, die der verdünnten, rosenroth. Die alkoholische Lösung zeigt starke gelbbraune Fluorescenz, welche Eigenschaft der wässrigen Lösung abgeht.

Das Safranin ist einer der wenigen Farbstoffe, dessen Base in Wasser löslich ist und dessen Salze durch Alkalien nicht zersetzt werden. Eine wässrige Lösung von salzsaurem Safranin wird desshalb durch verdünnte Natron- oder Kalilauge nicht gefällt; concentrirte Alkalilaugen scheiden dagegen das unveränderte Chlorhydrat ab. Das Safranin zeigt sehr bemerkenswerthe Farbenveränderungen bei Einwirkung concentrirter Säuren.

Concentrirte Salzsäure färbt es prachtvoll blau, concentrirte Schwefelsäure dagegen grün. Letztere Färbung geht durch allmähliches Verdünnen mit Wasser durch Blau und Violett wieder in Roth über. Durch Kochen mit Zinkstaub wird es in eine, leicht an der Luft oxydirbare Küpe übergeführt.

Das Handelsproduct bildet gewöhnlich ein braunes Pulver. Ausser dem nach obiger Formel zusammengesetzten Safranin, scheinen noch verschiedene Homologe desselben zu existiren, welche in ihrer Nüance etwas differiren. Man trifft desshalb bläulichere und gelblichere Handelsmarken an. Im Allgemeinen zeigt das Safranin eine Nüance, welche zwischen der des Fuchsins und des Eosins in der Mitte steht. Es wird zu Rosatönen meistens auf Baumwolle, öfters auch mit gelben Farbstoffen gemischt zur Herstellung von Ponceau benutzt.

Es färbt sich im neutralen Bad auf Wolle und Seide direct. Ungebeizte Baumwolle fixirt es ebenfalls, jedoch nicht in genügender Menge. Man beizt dieselbe desshalb mit Tannin, auch pflegt man dem Bade noch etwas Brechweinstein hinzuzufügen. Leider zeichnet sich das Safranin unvortheilhaft durch geringe Lichtbeständigkeit aus.

Darstellung. Amidoazotoluol oder ein Gemenge derselben mit Amidoazobenzol wird mittelst Zinkstaub und Salzsäure reducirt. Es spaltet sich dieser Körper dabei in Paratoluylendiamin und Toluidin. Das Gemenge beider Basen wird in salzsaurer Lösung einer Oxydation durch chromsaures Kali unterworfen.

14. Naphtalinrosa. (Magdalaroth.) [$C_{30}H_{21}N_3$]

Das Naphtalinrosa ist ein Farbstoff, welcher sich dem Safranin in vieler Hinsicht an die Seite stellen lässt. Wie bei diesen werden seine Salze durch aetzende Alkalien nicht zerlegt. Es bildet bei der Reduction ebenfalls eine sich an der Luft sofort wieder färbende Küpe. Das Chlorhydrat, welches den eigentlichen Farbstoff bildet, stellt feine braune Nadeln dar, welche sich schwierig in Wasser, leicht in Spiritus lösen. Es ist eine Neutralfarbe, welche namentlich auf Seide ein schönes Rosa bildet. Gegenwärtig kommt das Product kaum mehr im Handel vor. Den Grund dazu giebt wohl der durch die Schwierigkeit seiner Herstellung bedingte hohe Preis.

Darstellung. Das Naphtalinrosa lässt sich durch Erhitzen von Amidoazonaphtalin mit salzsaurem Naphtylamin und unter Zusatz von Eisessig darstellen.

15. Mauveïn. (Perkin's Violett.) [$C_{27}H_{24}N_4$]

Das freie Mauvein stellt ein in Wasser unlösliches, mit blauvioletter Farbe in Alkohol lösliches Pulver dar. Es ist eine sehr starke Base, welche aus Ammoniumsalzen Ammoniak ausscheidet und sich mit Kohlensäure zu verbinden im Stande ist. Die Lösung der Salze zeigt eine purpurrothe ungefähr der des Kaliumpermanganats ähnliche Nüance. Die meisten sind gut krystallisirbar, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwieriger löslich. Das Mauveïn und seine Salze lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen durch Blau in Violett übergeht. Concentrirte Salzsäure färbt es blau. Auf Wolle und Seide erzeugt es eine zwischen Violett und Bordeaux stehende Nüance. Das Mauveïn ist der am längsten bekannte und zuerst fabricirte Anilinfarbstoff und hat augenblicklich fast nur noch historische Bedeutung. Das Mauveïn findet noch zum Färben der englischen Briefmarken Verwendung.

Darstellung. Anilin (mit Toluidin gemischt?) wurde in Form seiner Salze mit einer neutralen Lösung von Kaliumbichromat oder einem anderen

Oxydationsmittel gemischt. Aus den entstandenen Oxydationsproducten wurde der Farbstoff mit Holzgeist ausgezogen. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren sehr gering, wesshalb der Preis des Productes ein ziemlich hoher war.

16. Anilinblau. (Triphenylrosanilin.)

$[C_{20}H_{17}N_3 . HO (C_6H_5)_3]$

Bildet die Grundlage einer Reihe von sehr wichtigen blauen Farbstoffen. Es findet einmal in Form seines salzsauren oder essigsauren Salzes vor Allem aber in Form seiner verschiedenen Sulfosäuren Anwendung.

Man unterscheidet unter den Handelswaaren folgende Hauptgruppen:

Spritblau-Triphenylrosanilin
Chlorhydrat oder Acetat.
Alkaliblau-Triphenylrosanilinmonosulfosäure.
Wasserblau-Triphenylrosanilin
Di-Tri- oder Tetrasulfosäure.

I. Spritblau. $[C_{20}H_{17}N_3(C_6H_5)_3Cl]$

Das salzsaure Triphenylrosanilin bildet in reinem Zustande kleine, grünglänzende Krystallnadeln, welche sich nicht in Wasser, sehr schwierig in Alkohol, etwas leichter in heissem Anilin und Eisessig lösen. Die Farbe der Lösungen ist ein reines ins Grüne spielendes Blau. Die dem Salze zu Grunde liegende Base ist farblos, in Alkohol leicht, schwieriger in Aether löslich. Die Lösungen sind schwach roth gefärbt. Salzsäure scheidet aus der alkoholischen Lösung das Chlorhydrat aus. Das Acetat ist etwas leichter in Spiritus löslich als das Chlorhydrat.

Im Handel finden sich verschiedene Marken, welche von einem reinen, grünstichigen Blau ins Violett hinüberspielen. Das Spritblau bildet gewissermaassen den Uebergang von den Neutralfarbstoffen zu den Säurefarbstoffen.

Auf Wolle und Seide färbt man es in einem stark mit Schwefelsäure angesäuerten Bade, dem man nach und nach die spirituöse Blaulösung hinzugiebt. Baumwolle beizt man zuvor, indem man sie zuerst mit einer starken Seifenlösung, darauf mit essigsaurer Thonerde behandelt. Man färbt dann schliesslich in derselben Weise, jedoch in neutralem Bade aus.

Darstellung. Durch Erhitzen von Rosanilinbase mit überschüssigem Anilin unter Zusatz von Benzoësäure. Für die Erzielung von rein blauen Nüancen ist ein möglichst reines Anilin nöthig, während röthliche Nüancen mit toluidinhaltigem Anilin erhalten werden.

II. Alkaliblau.

Die Monosulfosäure des Triphenylrosanilins oder vielmehr die Salze derselben spielen unter dem Namen Alkaliblau eine äusserst wichtige Rolle in der Farbenindustrie. Die Monosulfosäure des Triphenylrosanilins bildet ein in Wasser schwer lösliches blaues Pulver. Die Alkalisalze lösen sich in Wasser mit schwach graublauer Farbe. Sie zeigen die für ihre Anwendung wichtige Eigenschaft, sich in alkalischer Lösung mit der Wolle und Seidenfaser zu vereinigen. In einem sauren Bade, dem Avivirbade kommt darauf die Farbe zur vollständigen Entwicklung. Die Hauptanwendung findet das Alkaliblau in der Wollenfärberei. Das Alkaliblau wird in folgender Weise gefärbt: Man netzt die Wolle oder Seide in einem Bade, dem man etwas Borax (etwa 15 % des zu färbenden Stoffes) hinzufügt. Man fügt die Farbstofflösung hinzu, und zieht, während man auf dem Wasserbade erhitzt, so lange um, bis das Bad fast farblos geworden ist. Die Operation dauert 1—2 Stunden. Man nimmt heraus, spült in Wasser und bringt den Stoff in ein Avivirbad, dem man etwa 1 % Schwefelsäure hinzufügt. Die schwach graublaue Färbung des Stoffes nimmt in dem sauren Bade die volle blaue Färbung an. Da man bei dieser Art zu färben die Nüance erst nach dem Aviviren beobachten kann, so muss der Färber die Stärke der angewandten Farbstoffmenge zuvor genau kennen. Im Grossen wird das alte Färbebad nach Hinzufügung von neuem Farbstoff stets weiter benutzt.

Darstellung. Das Alkaliblau wird durch vorsichtige Behandlung des Triphenylrosanilins mit englischer Schwefelsäure dargestellt. Die durch Wasser ausgefällte Sulfosäure wird gut ausgewaschen und durch Abdampfen mit Natronlauge in das Natronsalz verwandelt. Je nach der Qualität des angewandten Spritblaus erhält man grünstichige oder rothstichige Nüancen.

III. Wasserblau. (Säurefarbstoff.)

Unter Wasserblau versteht man die höheren, leichter löslichen Sulfosäuren des Triphenylrosanilins. Dieselben unterscheiden sich vom Alkaliblau dadurch, dass sie in freiem Zustande leicht in Wasser löslich sind. Man unterscheidet ausser den röthlichen und grünstichigen Handelsmarken Wasserblau für Seide und Wasserblau für Baumwolle. Ersteres ist ein Gemenge von Di- mit etwas Trisulfosäure. Es wird aus wässriger Lösung durch Säure und Kochsalz noch gefällt, während diese Eigenschaft dem Letzteren, welches Trisulfosäure neben Tetrasulfosäure enthält, abgeht.

In der Wollfärberei findet das Wasserblau selten Anwendung, da es dem Alkaliblau an Waschechtheit bedeutend nachsteht.

Man färbt das Wasserblau auf Seide unter Zusatz von etwas Schwefelsäure. Baumwolle wird erst mit einer starken Seifenlösung, dann mit

Alaunlösung behandelt und schliesslich in schwach saurem Bade ausgefärbt.

Darstellung. Das Wasserblau wird durch länger andauernde und energischere Behandlung des Spritblaues mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Da die leicht löslichen Sulfosäuren aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser nur unvollständig fällbar sind, wird diese meist mit Kalk neutralisirt, wobei sich schwer lösliches Calciumsulfat ausscheidet, während das Kalksalz der Sulfosäure in Lösung bleibt und aus dieser durch Abdampfen gewonnen wird.

17. Diphenylaminblau.

Aus dem Diphenylamin wird ein blauer Farbstoff dargestellt, welcher dem aus Rosanilin dargestellten Blau sehr ähnlich ist, sich vor diesem jedoch durch eine viel reinere, grünstichige Nüance auszeichnet. Das Diphenylaminblau lässt sich ebenso wie das Triphenylrosanilin in Sulfosäuren verwandeln und kommt sowohl in der Form von Alkali- als auch von Wasserblau zur Verwendung.

Ueber die Zusammensetzung und Constitution des Diphenylaminblaus ist noch nichts Sicheres bekannt, doch ist anzunehmen, dass es ein Triphenylpararosanilin sei.

Darstellung. Diphenylamin wird mit Oxalsäure oder Chlorkohlenstoff erhitzt und der entstandene Farbstoff durch Abwaschen mit Alkohol gereinigt.

18. Methylenblau. [$C_{16}H_{19}N_3S$]

Ist der einzige bis jetzt bekannte blaue Neutralfarbstoff. Das dem Product zu Grunde liegende färbende Princip ist eine Base, welche gut charakterisirte Salze bildet. Das Chlorhydrat löst sich leicht mit blauer Farbe in Wasser und wird daraus auf Zusatz von concentrirter Salzsäure in Form von blauen kupferschillernden Blättchen gefällt. Kochsalz fällt es nur schwierig. Das Chlorzinkdoppelsalz, welches den Hauptbestandtheil des Handelsproductes bildet, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, kupferglänzenden Prismen. Es ist ebenfalls in Wasser leicht löslich und wird daraus, namentlich bei Gegenwart von überschüssigem Chlorzink, durch Kochsalz abgeschieden.

Das Methylenblau besitzt in Lösung eine reine, grünstichige blaue Farbe. Verdünnte Säuren, sowie Ammoniak, verändern dieselbe nicht. Natronlauge bewirkt in verdünntem Zustande eine blaue Fällung, bei Anwendung von concentrirter Lauge ist diese schwach röthlich-violett gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelbgrüner, concentrirter Salzsäure mit schwach blaugrüner Farbe. Zusatz von Wasser

stellt das ursprüngliche Blau wieder her. Reducirende Agentien wie Schwefelammonium, Salzsäure und Zinkstaub entfärben die blaue Lösung schnell. Die Farbe kehrt an der Luft langsam wieder zurück; augenblicklich, wenn man der sauren Lösung ein Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Kaliumbichromat) hinzufügt. Letzteres Verhalten gestattet namentlich den Farbstoff auf dem Gewebe zu erkennen. Schwefelammonium erzeugt auf diesem sofort einen weissen Fleck, welcher nach dem Ansäuern sich sehr langsam von selbst, beim Betupfen mit Eisenchlorid augenblicklich wieder blau färbt.

Das Methylenblau ist ein sehr werthvoller Farbstoff, welcher namentlich in der Baumwollen-Färberei und Druckerei eine wichtige Rolle spielt. Auf Wolle und Seide erzeugt es direct schön grünlich-blaue Töne. Mit Tannin gebeizte Baumwolle nimmt dadurch eine etwas matte indigoartige Nüance an, welche in der Färberei sehr beliebt ist.

Darstellung. Dimethylanilin wird durch Behandlung mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung in Nitrosodimethylanilin übergeführt und dieser Körper durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zu Dimethylparaphenylendiamin reducirt. Der Farbstoff bildet sich, wenn letztere Base in saurer schwefelwasserstoffhaltiger Lösung mit einem Oxydationsmittel behandelt wird.

B. Azofarbstoffe.

Die Azofarbstoffe bilden eine gut charakterisirte chemische Gruppe, welche in letzter Zeit eine bedeutende Wichtigkeit erlangt hat. Während die älteren Azofarben Neutralfarbstoffe waren, sucht man jetzt meistens durch Einführung von Sulfogruppen Säurefarbstoffe zu erzielen, welche sich vor jenen durch grössere Beständigkeit auszeichnen und eine allgemeinere Anwendung gestatten.

1. Amidoazobenzol. $[C_{12}H_9N_2 . NH_2]$

Bildet im freien Zustande goldgelbe Nadeln und Blättchen, welche bei 127° schmelzen, bei höherer Temperatur theilweise unzersetzt destilliren, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol lösen. Mit Säuren vereinigt es sich zu gut krystallisirbaren, jedoch sehr unbeständigen Salzen. Dieselben besitzen meist einen stahlblauen Reflex und lösen sich nur schwierig in säurehaltigem Wasser. Durch reines Wasser werden sie fast vollständig zersetzt. Die saure Lösung besitzt eine schön rothe Farbe. Alkohol löst das Nitrat und Chlorhydrat ziemlich leicht, das Sulfat schwierig. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure lösen das Amidoazobenzol mit

brauner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in Roth übergeht. Reducirende Substanzen, z. B. Salzsäure und Zinkstaub oder Zinn, spalten das Amidoazobenzol in Anilin und Paraphenylendiamin. Salpetrige Säure verwandelt es in Diazo-Azobenzol.

Amidoazobenzol als solches hat nur sehr kurze Zeit als gelber Farbstoff Verwendung gefunden. Gegenwärtig dient es ausschliesslich zur Herstellung des Echtgelbs (Amidoazobenzolsulfosäure) sowie der Tetrazofarben und des Indulins. Auch höhere Homologe desselben finden Verwendung, so namentlich das Amidoazotoluol, welches unter anderm das Durchgangsmaterial bei der Saffraninbereitung bildet.

2. Chrysoïdin. (Diamidoazobenzol.) $[C_{12} H_8 N_2 (NH_2)_2]$

Lit. N. O. Witt. Ber. d. chem. Ges. X. 654.

Bildet als Base schön gelbe, bei 117,5° schmelzende Nadeln, welche sich kaum in kaltem, schwierig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Es bildet mit 1 Mol. Säure beständige Salze, deren Lösungen schön gelb gefärbt sind. Das Chlorhydrat krystallisirt entweder in anthracitschwarzen Octaedern oder in feinen, gallertartig verfilzten Nadeln, je nach der Concentration der Lösung und der Zeitdauer des Erkaltens derselben.

Die Lösung der einsäurigen Salze wird durch einen Ueberschuss von Mineralsäuren schön roth gefärbt, ähnlich wie dieses beim Amidoazobenzol der Fall ist. Die entstehenden zweisäurigen Salze sind sehr unbeständig und im festem Zustande nicht zu erhalten.

Das Chrysoïdin ist ein sehr starker, schön gelber Farbstoff, welcher jedoch leider nicht besonders licht- und luftbeständig ist, und deshalb das Chrysanilin nicht zu ersetzen vermag. Es färbt sich auf Wolle und Seide direct im neutralen Bade. Baumwolle vermag ebenfalls eine gewisse Quantität ohne Beize zu fixiren, für ein gutes Ausfärben ist dieselbe jedoch zuvor mit Tannin zu beizen.

Darstellung. Eine verdünnte Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Diazobenzol wird mit einer gleichfalls verdünnten Lösung von Metaphenylendiamin gemischt.

Der Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt und durch Umkrystallisiren gereinigt.

3. Triamidoazobenzol. $[C_{12} H_7 N_2 (NH_2)_3]$

(Phenylenbraun, Vesuvin, Manchesterbraun.)

Bildet im reinen Zustande gelbbraune, bei 137° schmelzende Krystalle, welche wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Es bildet zweisäurige Salze, welche in Wasser (vielleicht unter Abspaltung eines Theils der Säure) leicht löslich sind. Die Lösung derselben ist gelbbraun und wird durch einen Säureüberschuss rothbraun gefärbt.

Das Handelsproduct enthält neben Triamidoazobenzol noch andere Basen, welche wahrscheinlich den Tetrazokörpern angehören. Es ist ein starker, schön gelbbrauner Farbstoff, welcher für Wolle, Seide und Baumwolle, vorzugsweise jedoch für Leder Verwendung findet. Sein Färbeverhalten ist dem des Chrysoïdins analog.

Darstellung. Das Phenylenbraun wird durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine Lösung von salzsaurem Phenylendiamin dargestellt. Der Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt und durch nochmaliges Auflösen und Fällen gereinigt.

4. Amidoazobenzolsulfosäure. (Säuregelb, Echtgelb.)

Lit. Grässler. D. Patent Nr. 4186.

Das Amidoazobenzol bildet vorzugsweise zwei Sulfosäuren, eine Mono- und eine Disulfosäure. In dem Echtgelb des Handels kommen meistens beide nebeneinander in schwankenden Verhältnissen und zwar meistens in Form ihrer Natronsalze vor. Das Natronsalz der Monosulfosäure löst sich ziemlich schwierig in kaltem, leicht in heissem Wasser, die Sulfosäure wird selbst aus verdünnten Lösungen durch Zusatz von Salzsäure in Form eines fleischrothen Niederschlages gefällt. Das entsprechende Salz der Disulfosäure ist in kaltem Wasser leicht löslich. Salzsäure scheidet nur aus concentrirten Lösungen die Sulfosäure in Form von stahlblauen, dem salzsauren Amidoazobenzol ähnlichen Krystallen ab.

Die Sulfosäuren zeigen im allgemeinen dieselben Reactionen, wie das Amidoazobenzol: Verdünnte Säuren färben sie roth, concentrirte Säuren gelbbraun. Das Echtgelb färbt sich auf Wolle und Seide im schwach schwefelsauren Bade. Für Baumwolle findet es keine Verwendung. Die höheren Homologe des Amidoazobenzols, z. B. das Amidoazotoluol, liefern ein mehr ins Röthliche spielende Gelb. In der Färberei dient das Echtgelb meistens als Nüancirungsmittel. Ausserdem bilden die Amidoazobenzolsulfosäuren das Ausgangsmaterial für die Darstellung des „Biebricher Scharlach“ und andrer Tetrazofarbstoffe.

Darstellung. Die Amidoazobenzolsulfosäuren werden durch Behandlung des Amidoazobenzols oder eines Salzes desselben mit rauchender Schwefelsäure dargestellt. Je nach der Stärke der Säure, der Dauer der Einwirkung oder Temperatur, erhält man vorwiegend die Mono- oder Disulfosäure, welche beim Verdünnen mit Wasser beide gefällt werden.

5. Sulfo-Phenylamidoazobenzol. [$SO_3 C_{12} H_9 N_2 . NH C_6 H_5$] (Diphenylaminorange, Orange IV, Tropäolin 00.)

Die Sulfosäure bildet violette, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Das Natronsalz bildet in kaltem Wasser schwierig, in heissem Wasser leicht

lösliche Blättchen. Seine Lösungen werden durch Säuren rothviolett gefärbt, und selbst bei ziemlicher Verdünnung scheiden sich schillernde Nadeln der Sulfosäure ab. Das Kalksalz ist ganz unlöslich. Im Handel kommt das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz vor.

Das Diphenylaminorange ist ein sehr schöner und starker Farbstoff, dessen Nüance ein gelbliches Orange ist. Es wird wie die meisten Säurefarbstoffe unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure gefärbt.

Darstellung. Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure durch Behandlung mit salpetriger Säure dargestellt) wird mit einer Lösung von Diphenylamin in verdünntem Alkohol behandelt und das Product durch Umkrystallisiren gereinigt.

Verschiedene Isomere des Diphenylaminorange kommen jetzt in den Handel. Das Eine, unter der Bezeichnung Metanilgelb bekannte, ist ein Derivat der Diazobenzolmetasulfosäure. Es ist dem Obigen in seinen Reactionen sehr ähnlich, unterscheidet sich davon jedoch durch gelblichere Nüance und durch grössere Löslichkeit seiner Salze. Ein zweites unter dem Namen Jaune N. bekanntes Product, scheint aus einer Diphenylaminsulfosäure dargestellt zu sein. Es unterscheidet sich von den vorstehenden dadurch, dass es durch concentrirte Schwefelsäure grün gefärbt wird, welche Farbe beim Verdünnen mit Wasser in Violett übergeht. Orange IV. und Metanilgelb werden durch Schwefelsäure violett gefärbt.

6. Sulfo-Dimethylamidoazobenzol. $[SO_3\,C_{12}\,H_9\,N_2\,N\,(CH_3)_2]$

(Orange III, Helianthin, Tropäolin D.)

Die Sulfosäure bildet rothviolette, stahlblau schimmernde Nadeln, welche sich schwierig mit rother Farbe in Wasser lösen. Schwefelsäure löst sie mit gelbbrauner Färbung, welche beim Verdünnen in Roth übergeht. Das Natronsalz bildet schön goldgelbe, in heissem Wasser mit orangegelber Farbe leicht lösliche Blättchen. Die Lösung wird schon durch geringe Mengen einer Mineralsäure roth gefärbt. Das Kalksalz bildet sehr schwer lösliche Blättchen. Behandelt man den Farbstoff in saurer Lösung mit Zinkstaub, so spaltet er sich in Sulfanilsäure und Dimethylparaphenylendiamin. Man kann die letztere Base sehr leicht durch die Methylenblaureaction erkennen. Man leitet zu diesem Zweck Schwefelwasserstoff in die Lösung und fügt Eisenchlorid hinzu. Der durch Kochsalz abgeschiedene Farbstoff ist leicht als Methylenblau zu charakterisiren.

Das Orange III kommt nur noch höchst selten in den Handel. Die grosse Veränderlichkeit durch Säuren, steht seiner Anwendung entgegen. Es färbt sich auf Wolle und Seide am Besten mittels Alaun oder Zinnchlorid und zeigt eine etwas röthere Nüance als das Vorige.

Darstellung. Zu einer Lösung von Diazobenzolsulfosäure fügt man

einen Ueberschuss von Dimethylanilin. Durch Zusatz von Säure wird die nicht in Verbindung getretene Base entfernt, und schliesslich die niederfallende Sulfosäure in das Natronsalz verwandelt.

7. Sulfo-Oxyazobenzol. Tropäolin Y. $[SO_3 C_{12} H_9 N_2 . HO]$

Die Säure bildet braungelbe in kaltem Wasser schwerlösliche Krystalle. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit brauner Farbe, welche beim Verdünnen gelb wird.

Das Natronsalz bildet goldgelbe, in Wasser leicht lösliche Blättchen, das Calciumsalz einen sehr schwer löslichen krystallinischen Niederschlag. Das Sulfooxyazobenzol findet nur sehr geringe Verwendung in der Färberei, hauptsächlich wohl, weil es zu farbschwach und die damit erzielten Nüancen wenig schön sind. Es färbt sich nach Art der übrigen sauren Azofarbstoffe. Seine Nüance ist ein blasses Gelb, mit einem Stich ins Bräunliche.

Darstellung. Diazobenzolsulfosäure wird in eine wässrige Phenolnatriumlösung eingetragen und der Farbstoff mit Kochsalz gefällt.

8. Sulfo-Dioxyazobenzol. (Tropäolin O, Resorcingelb.)
$[SO_3 C_{12} H_8 N_2 (HO)_2]$

Die freie Säure bildet fast schwarzbraune, grünlich schillernde Blättchen, welche in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich leicht löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe. Das Natronsalz bildet schön orangegelbe Blättchen oder grössere Prismen. Aus seiner wässrigen Lösung wird die Säure durch Zusatz von verdünnter Salzsäure nicht gefällt. Erst eine grössere Menge concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure veranlasst die Ausscheidung derselben. Das Resorcingelb ist ein schöner, sehr starker Farbstoff, dessen Nüance etwas gelblicher ist, als die der Diphenylaminorange. Seine Färbung geschieht wie die der Vorstehenden.

Darstellung. Diazobenzolsulfosäure wird in eine schwach alkalische Resorcinlösung eingetragen.

9. Sulfoazobenzol-Alphanaphtol. $[SO_3 C_6 H_5 N_2 C_{10} H_6 . \overset{\alpha}{\dot{H}O}]$
(Tropäolin 000 No. 1, Orange I.)

Die freie Säure bildet fast schwarze, grünlichschillernde Blättchen, welche schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Körper mit violetter Farbe gelöst, beim Verdünnen mit Wasser geht diese durch Roth in Orange über. In den Handel kommt ausschliesslich das Natronsalz, dasselbe bildet orangegelbe in Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen. Mineralsäuren fällen daraus

die Säure als schwarze Krystallschüppchen. Ein Alkaliüberschuss färbt die Lösung schön carmoisinroth. Die Lösung des neutralen Salzes lässt auf Zusatz von Chlorcalcium das unlösliche Kalksalz als amorphen Niederschlag fallen.

Das Orange I findet gegenwärtig nur noch beschränkte Anwendung. Die Ursache dafür ist wohl in der leichten Veränderlichkeit durch Alkalien zu suchen. Ausserdem stehen die α-Naphtolfarben den mit β-Naphtol erzielten an Schönheit nach. Es färbt Wolle und Seide nach Art der sauren Azofarben. Seine Nüance ist ein rothstichiges Orange.

Darstellung. Diazobenzolsulfosäure wird in eine alkalische Lösung von Alphanaphtol eingetragen und der gebildete Farbstoff durch Kochsalz gefällt.

10. Sulfoazobenzol-Betanaphtol. $[SO_3 C_6 H_5 N_2 C_{10} H_6 \overset{\beta}{H}O]$

(Orange II, Tropäolin 000 N. II, Betanaphtolorange, Chrysaureïn.)

Die Sulfosäure bildet ein mennigrothes in heissem Wasser leichtlösliches Pulver. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit fuchsinrother Farbe, welche beim Verdünnen in Orange übergeht. Das Natronsalz, welches dem Handelsproduct zu Grunde liegt, krystallisirt aus heissem Wasser in langgestreckten orangegelben Blättchen, welche Krystallwasser enthalten. Das wasserfreie Salz bildet ein scharlachrothes Pulver. Alkalien verändern die orangegelbe Lösung desselben nicht. (Unterschied von den α-Naphtolfarbstoffen.) Das durch Zusatz von Chlorcalcium zu der Lösung entstehende Kalksalz ist in heissem Wasser ziemlich löslich, wenngleich viel schwieriger als das Natriumsalz. Das Bariumsalz ist fast ganz unlöslich.

Das β-Naphtolorange ist ein sehr wichtiger Azofarbstoff, der sich durch Schönheit und Beständigkeit auszeichnet. Seine Nüance ist etwas gelber als die des betreffenden Alphanaphtolfarbstoffes. Er findet sowohl für sich, als zum Nüanciren scharlachrother Farbstoffe, eine ausgedehnte Verwendung in der Färberei. Er wird nach Art der sauren Azofarbstoffe gefärbt.

Darstellung. Das Orange II wird in derselben Weise aus β-Naphtol dargestellt, wie das Orange I aus α-Naphtol.

11. Sulfo-Oxyazonaphtalin. $[SO_3 C_{10} H_7 N_2 C_{10} H_6 . \overset{\beta}{H}O]$

(Echtroth, Roscellin, Orseillin No. 3)

Freie Säure und Natriumsalz bilden in kaltem Wasser schwierig, in heissem Wasser leichter lösliche braune Nadeln. Die Lösung derselben ist unansehnlich braunroth. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauvioletter Farbe, welche beim Verdünnen unter Abscheidung der Sulfosäure braun wird. Das Kalksalz ist ganz unlöslich.

Das Echtroth ist ein sehr starker Farbstoff, dessen Nüance zwischen Scharlach und Bordeaux in der Mitte steht. Es ist wie die Vorigen ein Säurefarbstoff.

Darstellung. Naphtionsäure (α-Naphtylaminsulfosäure) wird in die entsprechende Azoverbindung verwandelt, und diese in eine alkalische β-Naphtollösung eingetragen.

Die auf ähnliche Weise aus dem β-Naphtylamin dargestellten Farbstoffe zeichnen sich durch viel gelblichere Nüance aus. Ihre Reactionen sind im Allgemeinen denen des Vorigen ähnlich.

12. Anisolroth. (Ponceau G.) $[SO_3 C_6 H_4 . OC H_3 . N_2 C_{10} H_7 O]$

In der Farbentechnik ist besonders der dem Orthoanisidin entsprechende Farbstoff von Wichtigkeit. Das Natronsalz der Sulfosäure bildet ein schön scharlachrothes krystallinisches Pulver, welches in heissem Wasser leicht löslich ist. Schwefelsäure löst es mit rother Farbe. Das Kalksalz ist ziemlich schwer löslich. Das Anisolroth ist ein sehr schöner scharlachrother Farbstoff, der sich nach Art der Säurefarbstoffe färbt.

Ausser der obigen Verbindung kommen noch verschiedene Combinationen des Diazoanisols mit den Sulfosäuren des Naphtols in den Handel.

Darstellung. Gewöhnlich wird Orthonitrophenol durch Behandlung mit Jod- oder Chlormethyl in alkalischer Lösung zu Orthonitroanisol umgesetzt und dieses durch Reduction in das Orthoanisidin verwandelt. Letzteres wird durch rauchende Schwefelsäure in eine Sulfosäure, darauf durch Natriumnitrit in eine Diazoverbindung übergeführt und diese mit einer alkalischen Naphtollösung combinirt.

13. Farbstoff aus β-Naphtoldisulfosäuren.

D. R. P. No. 3229.

Das β-Naphtol bildet zwei isomere Disulfosäuren, von denen das Natronsalz der Einen (als Salz R bezeichnet) sich mit Diazoverbindungen zu rötheren, das der Andern (als Salz G bezeichnet), zu gelberen Farbstoffen combinirt. Beide Salze lassen sich durch Spiritus, welcher nur das Salz G löst, trennen. Das Salz R bildet namentlich mit der Diazoverbindung des Xylidins und höherer Homologe des Benzols, prachtvoll scharlachrothe Farbstoffe. Dieselben werden sämmtlich von Schwefelsäure mit rother Farbe gelöst, welche beim Verdünnen sich wenig verändert. Die Natronsalze lösen sich sämmtlich sehr leicht mit schön rother Farbe in Wasser. Die Kalksalze werden aus heissen Lösungen nicht gefällt.

Es sind hier zu erwähnen:

a) Ponceau R Azoxylol-Disulfobetanaphtol.

Dargestellt durch Combination des R Salzes mit Diazoxylol.

b) Ponceau R R } höhere Homlogen
c) Ponceau R R R } desselben.

Die Nüance dieser drei Farbstoffe ist ein schönes Scharlachroth und zwar ist das Ponceau R die gelblichste, Ponceau R R R die bläulichste Nüance.

d) Bordeaux.

Einwirkungsproduct des R Salzes auf Diazonaphtalin. In Wasser etwas schwerer löslich als die vorige. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blauer, beim Verdünnen violett werdender Farbe. Das Kalksalz ist unlöslich. Die Nüance des Farbstoffes ist viel bläulicher als die Vorigen, mit einem Stich ins Braune.

e) Coccinin. Einwirkungsproduct des R Salzes auf Orthodiazoanisol. Sehr schön scharlachrother Farbstoff mit etwas bläulicher Nüance. In den Reactionen ist er wenig von den Xylidinfarbstoffen verschieden. Kalksalz in heissem Wasser ziemlich löslich.

Die zweite Disulfosäure, deren Natronsalz als „Salz G“ bezeichnet wird, ist von geringerer Wichtigkeit.

Die Nüance der daraus dargestellten Farbstoffe ist eine viel gelblichere. Das durch Combination mit Diazobenzol erhaltene Orange G ist ein in Wasser leicht lösliches Product, welches ein in heissem Wasser leicht lösliches, schön krystallisirbares Kalksalz liefert. Seine Nüance kommt dem des Orange II ziemlich nahe, ist jedoch etwas gelblicher. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit orangegelber Farbe, welche auch beim Verdünnen unverändert bleibt.

Alle Farbstoffe, welche mit den β-Naphtoldisulfosäuren dargestellt sind, besitzen übrigens eine verhältnissmässig geringe Färbekraft.

14. Tetrazofarbstoffe.

Das Amidoazobenzol und seine Homologen besitzen vermöge der in ihnen enthaltenen Amidogruppe die Fähigkeit, bei der Behandlung mit salpetriger Säure in Diazoverbindungen überzugehen, welche sich wie das Diazobenzol und seine Homologen mit Phenolen zu Farbstoffen condensiren. Die entstehenden Farbstoffe erhalten demnach die Azogruppen (N-N) zweimal. Nur die mit β-Naphtol und dessen Sulfosäuren dargestellten Farbstoffe sind von technischer Wichtigkeit.

I. Biebricher Scharlach. $[C_6H_5N_2C_6H_5N_2C_{10}H_7O]$

Mono- und Disulfosäure des Tetrazobenzol-Betanaphtols.

Lit. Nietzki Ber. d. ch. G. 1880 S. 801.

Das Natronsalz der Monosulfosäure bildet in kaltem Wasser schwierig, in heissem etwas leichter lösliche braune Nadeln. Mit wenig heissem Wasser übergossen, quillt es zu einer dicken Gallert auf. Die Disulfo-

säure bildet ein in kaltem Wasser leicht lösliches krystallinisches Natronsalz. Schwefelsäure löst beide Sulfosäuren mit schön grüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser durch Violett in Roth übergeht. Dabei tritt schliesslich eine braune Fällung ein. Letztere Erscheinung unterscheidet die Reaction von der sehr ähnlichen des Safranins.

Behandelt man eine schwach alkalische Lösung des Körpers mit Zinkstaub oder Natriumamalgam, so wird nur das Naphtol als Amidonaphtol abgespalten, und es entsteht wieder Amidoazobenzolsulfosäure. Diese Reaction gestattet, die Tetrazofarbstoffe leicht zu erkennen. Die Kalksalze beider Sulfosäuren des Farbstoffes sind ganz unlöslich. Das Biebricher Scharlach des Handels ist meist ein Gemenge der beiden Sulfosäuren, in welchem die Disulfosäure vorwiegt.

Der Farbstoff erzeugt auf Wolle und Seide im sauren Bade ein schönes Roth, welches der reinen Cochenille sehr nahe kommt. Er übertrifft die meisten rothen Azofarbstoffe an Färbekraft. In den Handel kommen 3 Marken: B, R und RR. Marke B ist der reine Farbstoff, während die beiden Andern mit Orange II nüancirt sind.

Darstellung. Die Sulfosäuren des Amidoazobenzols werden in die Diazoverbindungen verwandelt, und diese in alkalischer Lösung mit β-Naphtol combinirt.

II. Croceïn-Scharlach.

Unter obiger Bezeichnung kommt eine isomere Disulfosäure in den Handel, welche durch Combination einer besonderen Monosulfosäure des β-Naphtols mit der Monosulfosäure des Diazoazobenzols dargestellt wird. Das β-Naphtol bildet nämlich zwei isomere Monosulfosäuren, von denen die Natriumsalze, ähnlich wie bei den Disulfosäuren, sich durch die verschiedene Löslichkeit in Spiritus unterscheiden. Für die Darstellung des Croceïn's bedient man sich des spirituslöslichen Salzes. Das Natronsalz des Croceïns bildet ein scharlachrothes krystallinisches Pulver, welches sich mit schön rother Farbe sehr leicht in Wasser löst. Durch Zusatz von Salzsäure wird daraus die Säure (oder vielleicht ein saures Salz) in Form fast schwarzer, grünschillernder Krystalle abgeschieden. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe, welche beim Verdünnen in Roth übergeht.

Das Kalksalz bildet rothe, in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen. Durch Alaun werden die Farbstofflösungen nicht gefällt. (Unterschiede vom Biebricher Scharlach.) Das Croceïn erzeugt eine etwas gelblichere Nüance als das Biebricher Scharlach und ist einer der schönsten rothen Azofarbstoffe.

Aus dem Amidoazobenzol und seinen Homologen, sowie deren Sulfosäuren lässt sich durch Combination mit den verschiedenen Mono- und

Disulfosäuren des β-Naphtols eine grosse Anzahl verschiedener Farbstoffe herstellen. Die meisten derselben haben bis jetzt keine technische Verwendung gefunden. Derartige Körper werden durch Schwefelsäure grün gefärbt, wenn sie den Sulforest in den Benzolgruppen, violett, wenn sie diesen im Naphtol, und blau, wenn sie diesen in beiden Resten enthalten.

Der mit dem R-Salz der β-Naphtoldisulfosäure dargestellte Farbstoff zeigt eine viel bläulichere Nüance. Derselbe scheint bis jetzt nicht in den Handel zu kommen, denn das Ponceau S. der Berliner Actiengesellschaft, welches nach v. Miller ein solches Product sein soll, ist nichts Anderes, als ein Gemisch von Ponceau R. (Xylidinponceau, Patent Meister, Lucius und Brüning) mit Säurefuchsin.

C. Phtaleïne (Phtalsäurefarbstoffe).

Die Phtaleïne bilden eine Gruppe von meist sehr schönen und lebhaften Farbstoffen, welche sämmtlich den Säurefarbstoffen angehören. Leider verbinden dieselben mit grosser Schönheit eine nur geringe Beständigkeit. Es ist ihnen deshalb durch die rothen Azofarbstoffe in letzter Zeit starke Concurrenz gemacht worden.

Resorcinphtaleïn. Fluoresceïn. [$C_{20}H_{12}O_5$]

Lit. Baeyer, Liebigs Annalen 183. S. 1. Ber. d. chem. Ges. 1875, 146, 1879, 642.

Das Fluoresceïn bildet im reinen Zustande ein gelbrothes Pulver, oder mehr oder weniger ausgebildete hellgelbe bis dunkelrothe Krystalle, je nach dem Lösungsmittel, aus dem es gewonnen wurde. Es ist weder unzersetzt schmelzbar, noch flüchtig, verträgt ohne Veränderung eine Temperatur von 280° C., zersetzt sich jedoch darüber hinaus unter Bräunung und schliesslicher Verkohlung. In Wasser ist es fast unlöslich, es löst sich jedoch ziemlich reichlich in Alkohol und Aether, noch leichter in Eisessig. Diese Lösungen zeigen meist nur eine schwache Fluorescenz.

Das Fluoresceïn besitzt einen ausgesprochenen Säurecharakter und bildet mit Alkalien Salze, welche sich leicht in Wasser lösen und deren selbst sehr verdünnte Lösungen eine prachtvoll grüne Fluorescenz zeigen. Säuren heben die Eigenschaft zu fluoresciren fast vollständig auf, und fällen den Körper aus nicht zu verdünnter Lösung in Gestalt eines gelbrothen Niederschlages. Das Fluoresceïn bildet das wichtige Zwischenproduct für die Darstellung einer grossen Anzahl von Phtalsäurefarbstoffen, hat auch wohl hie und da als gelber Farbstoff Verwendung gefunden. Das Fluoresceïn färbt sich auf Wolle und Seide im sauren Bade und erzeugt ein hübsches, grünstichiges Gelb, welches leider sehr wenig licht- und

luftbeständig ist. Für die Beurtheilung eines Handelsproductes ist die Reinheit der Färbung, vor Allem aber die Qualität eines daraus dargestellten Eosins maassgebend.

Darstellung. 1 Mol. Phtalsäure wird innig mit 2 Mol. Resorcin gemengt und das Gemenge so lange auf 190—200° erhitzt, bis es völlig fest geworden ist und kein Wasser mehr entweicht.

2. Eosin. Tetrabromfluoresceïn. $[C_{20} H_8 Br_4 O_5]$

Das Eosin bildet in reinem Zustande ein rothgelbes Pulver oder gelbrothe, mehr oder weniger ausgebildete Krystalle. Es löst sich sehr wenig in Wasser, etwas leichter in Alkohol und Eisessig, nicht in Benzol. Aus alkoholischer Lösung kann es in alkoholhaltigen Krystallen gewonnen werden. Es ist eine ziemlich starke zweibasische Säure und bildet mit Alkalien in Wasser und mit schön rother Farbe leicht lösliche Salze.

Während die Lösungen des freien Eosins nicht fluoresciren, zeigen die seiner Salze eine starke gelbe Fluorescenz. Beim Ansäuern verschwindet dieselbe, bei genügender Concentration unter Ausfällung des Farbstoffes. In den Handel kommt gewöhnlich das Natronsalz. Dasselbe bildet ein rothes Pulver, welches sich sehr leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol löst. Aus der wässrigen Lösung der Eosinsalze fällen Metallsalze, z. B. Blei-, Zink-, Zinn- und Thonerdesalze, schön gefärbte Lacke.

Das Eosin ist einer der brillantesten rothen Farbstoffe. Es erzeugt auf Wolle und Seide einen ganz eigenthümlichen gelbstichigen Ton. Für die Färbung von Baumwolle fügt man dem Bade etwas Bleiacetat hinzu. Der entstandene Bleilack fixirt sich alsdann allmählich auf der Faser.

Im Handel kommen gelbstichige und blaustichige Eosine vor, welche sich hauptsächlich durch ihren Bromgehalt von einander unterscheiden. Im Allgemeinen zeigen die bromärmeren Producte eine gelblichere Nüance als die bromreicheren.

Darstellung. Fluoresceïn wird in Eisessig suspendirt und unter guter Kühlung allmählich Brom in berechneter Menge hinzugefügt. Nach einer andern Methode löst man das Fluoresceïn sowie das Brom, jedes für sich, in Natronlauge, mischt die Lösungen und säuert mit Salzsäure an. Das nach der einen oder andern Methode gewonnene Product, wird durch Lösen in Natronlauge in das Natronsalz verwandelt.

3. Spriteosin. (Primerose. Monoäthyleosin.) $[C_{20} H_7 Br_4 O_5 C_2 H_5]$

Die primären Aether des Eosins verhalten sich vermöge des einen, noch freien Hydroxyls wie einbasische Säuren. Ihre Salze sind in Wasser fast unlöslich, fünfzigprocentiger Weingeist löst sie leicht, absoluter Alkohol

sehr wenig. Im Handel ist meistens das Natrium- oder Kaliumsalz vertreten. Vor den wasserlöslichen Eosinen zeichnet sich das Spriteosin durch einen bläulicheren Ton aus, welcher namentlich auf Seide prachtvolle Effecte erzeugt. Die concentrirte Lösung des Spriteosins ist gelblichroth, beim Verdünnen wird sie rosa, mit schön gelbgrüner Fluorescenz. Wie das wasserlösliche Eosin giebt es mit den meisten Metallsalzen schön gefärbte Lacke. Hierher gehören auch die unter dem Namen Cyanosin und Rose bengal in den Handel kommenden Farbstoffe.

Darstellung. Fluoresceïn wird in alkoholischer Lösung bromirt und das Gemisch noch einige Zeit unter Druck auf 100° erhitzt.

4. Dinitro-Dibromfluoresceïn.

$[C_{20} H_8 Br_2 O_5 (NO_2)_2]$

(Safrosin, Napolin, Eosinscharlach.)

Der Farbstoff ist eine starke Säure, welche aus Alkohol und Eisessig, in dem sie sich nur schwierig löst, in Form von gelben Nadeln krystallisirt. Die Salze lösen sich leicht in Wasser, die Farbe der concentrirten Lösung ist gelbroth, die der verdünnten rosa. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz, wodurch sich der Körper scharf von den Eosinen unterscheidet. In den Handel kommt meist das Natronsalz.

Der Farbstoff besitzt eine bläulichere Nüance als die Eosine und zeichnet sich vor diesen durch grösseres Färbevermögen aus. Er wird hauptsächlich für Wolle, weniger für Seide und Baumwolle benutzt. Namentlich diente er vor Entdeckung der Azofarbstoffe mit gelben Farbstoffen (besonders Binitronaphtol) gemischt, zur Erzeugung scharlachrother Töne.

Darstellung. Das Dinitrodibromfluoresceïn wird durch successive Behandlung des Fluoresceïns mit Salpetersäure und Brom oder durch Behandlung des Eosins mit Salpetersäure dargestellt.

5. Tetrajodfluoresceïn. Erythrosin.

$[C_{20} H_8 J_4 O_5]$

Das Tetrajodfluoresceïn ist in seinen chemischen Eigenschaften dem Eosin sehr ähnlich, unterscheidet sich von diesem jedoch durch den viel bläulicheren Ton, sowie durch das Fehlen der Fluorescenz. Es ist sehr leicht dadurch zu erkennen, dass es im Proberöhrchen mit Schwefelsäure erhitzt violette Joddämpfe entwickelt. Es erzeugt, namentlich auf Seide ein sehr schönes Rosa und findet fast nur in der Seiden- und Papierfärberei Verwendung. Der Aethyläther des Tetrajodfluoresceïns kommt unter der Bezeichnung Phloxin in den Handel.

Darstellung. Fluoresceïn und Jod werden in der nöthigen Menge Natronlauge gelöst und die vermischten Flüssigkeiten mit Salzsäure angesäuert.

D. Nitrokörper.

1. Trinitrophenol. (Pikrinsäure.) [$C_6 H_2 (NO_2)_3 . HO$]

Die Pikrinsäure bildet in reinem Zustande blassgelbe, in kaltem Wasser ziemlich schwierig, in heissem Wasser, Alkohol und Aether, leicht lösliche Krystalle. Schmelzpunkt 122,5°. Sie sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen, bei raschem Erhitzen verpufft sie. Die Pikrinsäure ist eine starke einbasische Säure, von denen sich namentlich das Kaliumsalz durch Schwerlöslichkeit auszeichnet. Die Pikrinsäure löst sich nach Marchand

b. 5° in 166 Th. Wasser.
b. 15 „ 86 „ „
b. 26 „ 73 „ „
b. 73 „ 26 „ „

Die Säure, sowie die Salze zeichnen sich durch einen intensiv bitteren Geschmack aus. Die Pikrinsäure färbt in saurer Lösung Wolle und Seide in einem grünstichigem Gelb. Sie findet in der Färberei ausgedehnte Anwendung, namentlich zum Nüanciren von Grün, sowie zur Erzeugung von Mischfarben. Sie kommt in grosser Reinheit in den Handel. Eine gut krystallisirte Waare bietet die beste Garantie für ihre Reinheit. Ausserdem ist die völlige Löslichkeit in heissem Wasser, sowie ein etwaiger Aschengehalt zu berücksichtigen.

Darstellung. Die Pikrinsäure wird durch Behandlung von Phenolsulfosäure mit starker Salpetersäure dargestellt.

2. Binitronaphtol. (Naphtylamingelb. Martiusgelb.) [$C_{10} H_5 (NO_2) OH$]

Das freie Binitronaphtol bildet in reinem Zustande schwefelgelbe Krystalle, welche bei 138° schmelzen, sich schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol, Aether und Eisessig lösen. Mit Alkalien bildet es goldgelb gefärbte, gut krystallisirbare Salze, welche sich leicht in heissem Wasser lösen. Die Lösungen des Binitronaphtols schmecken nicht bitter. Im Handel findet sich meist das Natrium oder Kaliumsalz. In schwach angesäuerter Lösung färbt sich der Körper auf Wolle und Seide mit schön goldgelber Nüance; seine Anwendung ist jedoch seit Entdeckung der viel beständigeren Azofarben eine beschränktere geworden.

Darstellung. Das Binitronaphtol wird durch Kochen des Diazo-

naphtalins oder der α-Naphtolsulfosäure mit verdünnter Salpetersäure dargestellt.

3. Binitronaphtolsulfosäure. (Naphtolgelb S.)

$[C_{10} H_4 (NO_2)_2 OH SO_3 H.]$

Litt. D. R. Pat. 10785. S. Lauterbach. Ber. d. ch. G. 14 S. 2028.

Die freie Säure bildet lange gelbe, in Wasser leichtlösliche Nadeln. Sie ist eine starke zweibasische Säure; von ihren Salzen zeichnet sich namentlich das Kaliumsalz durch Schwerlöslichkeit aus. Gleich der Pikrinsäure vermag sie aus Kaliumsalzen selbst Mineralsäuren auszutreiben. Das Kaliumsalz, welches das Handelsproduct bildet, stellt ein blassgelbes krystallinisches Pulver dar. Kaltes Wasser löst es ausserordentlich schwer, heisses verhältnissmässig leicht. Die Salze der Sulfosäure haben vor dem Binitronaphtolgelb den Vorzug, dass sie durch Säuren nicht ausgefällt werden und leichter zu färben sind. Ausserdem sind die damit erzielten Färbungen echter.

Darstellung. Alphanaphtoltrisulfosäure wird bei circa 50° mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Durch Hinzufügen von Kaliumcarbonat wird das schwerlösliche Kaliumsalz gefällt.

4. Hexanitrodiphenylamin. (Dipikrylamin, Aurantia.)

$[C_{12} H_5 (NO_2)_6 N]$

Das Hexanitrodiphenylamin bildet im reinen Zustande durchsichtige, hellgelbe, bei 238° C. schmelzende Prismen. Es sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen; rasch erhitzt verpufft es heftig. Obwohl es keine Hydroxylgruppen enthält, zeigt es doch den Charakter einer einbasischen Säure.

Seine Salze sind leicht in Wasser löslich. Säuren scheiden daraus den Nitrokörper ab. Das Hexanitrodiphenylamin ist ein starker Farbstoff, welcher auf Wolle und Seide ein leidliches Orange erzeugt. Zur Zeit scheint derselbe jedoch seine Rolle ausgespielt zu haben, woran auch wohl seine vielfach bestrittene Giftigkeit die Schuld trägt. In den Handel kommt gewöhnlich das Ammonium- oder Natriumsalz. In trocknem Zustande zeichnen sich dieselben durch grosse Explosionsfähigkeit aus.

Darstellung. Diphenylamin wird vorsichtig in rauchende Salpetersäure eingetragen. Der gebildete Nitrokörper wird durch Wasser gefällt und in das betreffende Salz verwandelt.

5. Binitrokresol. $\left[C_6 H_2 (NO_2)_2 \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}\right]$

In freiem Zustande gelbe, bei 84° schmelzende Krystalle. Das Kaliumsalz bildet ein orangegelbes, beim Erhitzen verpuffendes, krystallinisches Pulver. Es erzeugt auf Wolle und Seide ein hübsches Orange. Das Bini-

trokresol kommt seit Entdeckung der Azofarben wohl nicht mehr im Handel vor.

Darstellung. Durch Nitriren des rohen Kresols oder durch Kochen des Paradiazotoluols mit verdünnter Salpetersäure.

E. Induline und Nigrosine.

Unter obiger Bezeichnung kommen Farbproducte in den Handel, deren Nüance sich von einem Grauviolett bis zu einem fast schwarzen Graublau hinzieht.

Ein Hauptbestandtheil dieser Körper ist das Indulin oder Azodiphenylblau[1]), ausserdem sind darin aber noch eine Anzahl anderer, bis jetzt noch wenig studirter Farbstoffe enthalten.

Die Farbstoffe kommen meist in Form ihrer Sulfosäure zur Verwendung und sind dann Säurefarbstoffe. Das salzsaure Salz wird hie und da als spritlösliches Indulin benutzt.

Die Farbstoffe zeigen folgende Reactionen: In Wasser sind die nicht sulfonirten Körper fast unlöslich, Spiritus löst sie ziemlich reichlich. Die Farbe der Lösung ist ein mehr oder minder rothstichiges Graublau. Alkalien färben die Lösung rothviolett. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit grünlich blauer Farbe; Wasser scheidet daraus, wenn Erhitzung vermieden war, das schwerlösliche Sulfat aus. Die Sulfosäuren sind als solche in Wasser ziemlich schwer löslich. Alkalien lösen sie mit der rothvioletten Färbung der freien Base. Beim Ansäuern mit Salzsäure wird aus concentrirten Lösungen die Sulfosäure gefällt. Verdünnte Lösungen färben sich graublau, wie die der spritlöslichen Salze. Das Spritindulin färbt sich genau wie das Spritblau; auf Wolle und Seide in stark schwefelsaurem Bade. Die wasserlöslichen Farbstoffe werden auf Wolle und Baumwolle meist unter Zusatz von Alaun gefärbt. Ein Zusatz von schwefelsaurem Natron erleichtert übrigens das sonst etwas schwierige Aufgehen auf die Faser.

Darstellung. 1) Amidoazobenzol wird mit salzsaurem Anilin auf 180—200° erhitzt. 2) Ein Gemisch von salzsaurem Anilin und Nitrobenzol wird unter Zusatz von Eisenchlorid oder Eisenfeile auf circa 200° erhitzt. Das nach dem ersten Verfahren erhaltene Product wird meist als Indulin, das nach dem Zweiten als Nigrosin bezeichnet. Ersteres zeichnet sich durch etwas reinere Nüance aus. Ob übrigens beide in ihrem färbenden Principe identisch sind, ist noch nicht zur Genüge festgestellt. Die nach dem einem oder anderen Verfahren erzeugten Producte werden durch Erhitzen mit englischer Schwefelsäure in Sulfosäure übergeführt.

[1]) Hofmann u. Geyger, Ber. d. chem. Ges. 1872, Seite 472.

F. Rosolsäure (Aurin).

1. Gelbes Corallin.

Das mit obigem Namen bezeichnende Product ist wenig einheitlicher Natur. Wenn auch nicht den Hauptbestandtheil derselben, so doch die beststudirte in dem technischen Farbstoff enthaltene Verbindung bildet die Pararosolsäure $C_{19}H_{14}O_3$.

Ausser dieser Verbindung sind darin noch Homologe derselben, sowie eine grosse Anzahl von anderen Verbindungen enthalten, welcher dieser in den färbenden Eigenschaften sehr nahe stehen, so z. B. die eigentliche Rosolsäure. Beide Körper bilden in reinem Zustande rothe Krystalle mit blauem Reflex, welche sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und concentrirter Salzsäure lösen. Ihre Lösungen sind goldgelb gefärbt. Mit saurem schwefligsaurem Natron verbinden sie sich zu farblosen Verbindungen. Reducirende Agentien führen sie in die entsprechenden Leukorosolsäuren über. Mit Alkalien verbinden sich die Rosolsäuren zu prachtvoll rothgefärbten wasserlöslichen Salzen.

Das Aurin des Handels (Natronsalz) bildet orangegelbe, grünschillernde Massen, welche sich mit schön rother Farbe in Wasser lösen.

Darstellung. Durch Erhitzen eines Gemisches von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure.

2. Rothes Corallin. (Päonin.)

Unter diesem Namen kommt ein Product in den Handel, welches aus Aurin durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck erzeugt wird. Wahrscheinlich findet hier eine theilweise Substitution der Hydroxyle durch Amidogruppen statt. Das Product zeigt einen viel rötheren Ton, als das Aurin, ist diesem jedoch in den sonstigen Eigenschaften ähnlich. Aus der alkalischen Lösung fällt durch Säuren ein rother Niederschlag.

Das Aurin und das rothe Corallin finden in der Färberei nur eine sehr beschränkte Anwendung. Beide lassen sich weder auf Wolle noch auf Seide gut fixiren. Baumwolle lässt sich mit rothem Corallin auf ähnliche Weise wie mit Eosin, unter Zusatz von Bleiacetat färben, doch ist diese Färbung sehr vergänglicher Natur. Die Rosolsäurefarbstoffe bilden mit Metallsalzen sehr schöne Lacke, welche in der Tapetenfabrikation ziemlich starke Anwendung finden. Papier färbt man häufig durch blosses Tränken mit den alkalischen Lösungen der Farbstoffe.

G. Anthracenfarbstoffe.

Die vom Anthracen abgeleiteten Farbstoffe, deren wichtigster Repräsentant das Alizarin ist, bilden eine von den übrigen Theerfarbstoffen scharf gesonderte Gruppe und zwar sowohl mit Bezug auf ihre Herstellung, als auch auf ihre Anwendung. Die Letztere ist zwar eine sehr ausgedehnte, sie beschränkt sich jedoch viel mehr auf einen speciellen Zweck, als dieses bei den Benzol- und Naphtalinfarben der Fall ist.

Die Anthracenfarben finden ihre Hauptverwendung im Kattundruck und in der Baumwollenfärberei, während die Wollenfärberei viel weniger davon consumirt. Die damit erzeugten Töne besitzen (mit Ausnahme des Türkischroth) im allgemeinen eine geringe Lebhaftigkeit, vor den übrigen Theerfarbstoffen zeichnen sie sich jedoch vortheilhaft durch die grosse Beständigkeit aus.

Während die Anilin- und Naphtalinfarben an und für sich Farbstoffe sind, werden es die meisten Anthracenfarben erst mit Hülfe einer Beize, und zwar lassen sich hier, je nach der Wahl verschiedener Beizmittel, mit ein und demselben Farbstoff ganz verschiedene Töne erzeugen.

Es kann nicht im Zweck dieses Buches liegen, in die näheren Details der Alizarinfärberei einzugehen, und es mögen hier die bei den einzelnen Farbstoffen gegebenen allgemeinen Andeutungen genügen.

1. Alizarin.

(Dioxyanthrachinon.) $[C_{14}H_8O_4]$

Das Alizarin ist unstreitig der wichtigste Anthracenfarbstoff. Im reinen Zustande bildet es scharlachrothe Nadeln oder orangegelbe Prismen, je nachdem es sublimirt oder aus einem Lösungsmittel krystallisirt wurde. Sein Schmelzpunkt liegt bei 275—280° es fängt jedoch bereits bei niedrigerer Temperatur an zu sublimiren. Es ist fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser. Nach Schützenberger lösen 100 Th. Wasser von 100° 0,031 Th. Alizarin. Kalter Alkohol löst es ebenfalls schwer, siedender etwas leichter, ziemlich leicht Eisessig, Methylalkohol, Aceton und Glycerin. Alle diese Lösungen besitzen eine gelbrothe Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst es ebenfalls, und ist selbst bei einer Temperatur von 150—200° ohne Wirkung auf dasselbe. Von siedender Alaunlösung wird es nicht aufgenommen.

Gegen Alkalien verhält es sich wie eine schwache zweibasische Säure. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, und zwar die primären mit rother, die secundären mit purpurvioletter Farbe. Erstere entstehen namentlich beim Auflösen des Alizarins in Carbonaten und anderen alkalisch reagirenden Salzen, letztere durch überschüssige kaustische Alkalien.

Die Erd-, Erdalkali- und Schwermetalle bilden meist schwerlösliche Lacke, welche sich durch mehr oder weniger charakteristische Färbungen auszeichnen. Dieselben entstehen durch Fällung der Alizarinalkaliverbindungen mit den betreffenden Metallsalzen, sowie durch direkte Vereinigung des Alizarins mit Metalloxyden.

Nach Auerbach zeigen die, mit den verschiedenen Metallsalzen erhaltenen Niederschläge folgende Färbungen.

Chlorcalcium	purpurviolett.
Chlorbarium	tief violett.
Chlorstrontium	violett, schwachroth.
Magnesiumsulfat	blauviolett.
Alaun	roth.
Chlormagnesium	dunkelviolett.
Eisenchlorid	braunschwarz.
Eisenchlorür	schwarzviolett.
Chromchlorid	bräunlich violett.
Kupfersulfat	desgleichen.
Salpetersaures Quecksilberoxydul	schwarzviolett.
Kupfersulfat	desgleichen.
Quecksilberchlorid	dunkelviolett.
Brechweinstein	röthlichgelbviolett.
Zinnchlorür	violett.
Zinnchlorid	reinviolett.

Die verschiedenen Färbungen der Alizarinlacke sind für die Färbereien von grosser Wichtigkeit und gestatten die Erzeugung ganz verschiedener Nüancen, welche vom feurigen Roth bis zum tiefen Schwarzviolett variiren.

Das Alizarin fixirt sich einzig und allein in Form dieser Lacke auf der Faser, und zwar sind es hauptsächlich die Thonerde und Eisenlacke, welche in der Färberei eine Rolle spielen.

Das künstliche Alizarin, sowie die Anthracenfarben überhaupt, kommen stets in Form einer Paste in den Handel, da sie nur in der durch diese Form bedingten feinen Zertheilung für die Färberei verwendbar sind. Der Gehalt der Alizarinpaste schwankt unter Umständen zwischen 10 und 60 Procent, doch ist eine 12 bis 20procentige Paste die gebräuchlichste.

Für die Färberei der Baumwolle wird letztere mit den betreffenden Beizen imprägnirt oder meistens bedruckt. Man wendet für Thonerde- und Eisenbeize gewöhnlich die Acetate dieser Metalle an, welche durch partielle Zersetzung die Hydroxyde auf der Faser abscheiden. Wird z. B. auf Kattun ein Muster mit verschiedenen Beizen gedruckt, so lassen sich in ein und demselben Alizarinbade die verschiedensten Nüancen erzeugen.

So gering die Löslichkeit des Alizarins in Wasser ist, so wird doch durch diese allein das Anfärben auf der Faser vermittelt. Von einem wirklichen Lösen des Alizarin's zu einem Färbebade kann allerdings nicht

die Rede sein. Man suspendirt die Alizarinpaste in dem Bade; und erhitzt dieses bei Gegenwart des gebeizten Stoffes längere Zeit bis nahe zum Sieden. Während sich nun das gelöste Alizarin auf die Beizen niederschlägt, sättigt sich die Flüssigkeit stets wieder mit dem darin noch enthaltenen festen Farbstoff, bis dieser gänzlich aufgebraucht ist.

Für die Musterfärbungen im Laboratorium bedient man sich am besten eines mit Beizen bedruckten Kattuns. Man findet gegenwärtig eigens für diesen Zweck präparirten Kattun im Handel, auf welchen die verschiedenen Beizen in gleich breiten, parallelen Streifen aufgedruckt sind. Gewöhnlich befindet sich darauf reine Thonerdebeize, reine Eisenbeize und ein Gemenge von beiden. Man schneidet einen solchen Kattunlappen quer durch diese Streifen in zwei genau gleiche Hälften, und färbt auf dieselben die zu vergleichenden Farbenmuster quantitativ aus.

Durch das Mischen der verschiedenen Metallbeizen lassen sich natürlich sehr verschiedene Mischnüancen erzeugen. Für die sogenannte Türkischrothfärberei bedient man sich ausserdem zur Erzeugung lebhafterer Nüancen der Oelbeizen. Ueberhaupt wendet die Alizarinfärberei eine Unzahl von häufig rein empirischen Kunstgriffen an, deren Aufzählung hier zu weit führen würde.

Die übrigen Anthracenfarbstoffe werden meistens in analoger Weise gefärbt. Die meisten derselben, vor Allem aber das Alizarin lassen sich durch die grosse Beständigkeit, welche sie gegen alkalische Chlorkalklösung zeigen, erkennen.

Darstellung. Das künstliche Alizarin wird durch Erhitzen der Anthrachinonmonosulfosäure mit concentrirter Natronlauge, unter Zusatz eines Oxydationsmittels (Kaliumchlorat, Natriumnitrit) dargestellt.

Das aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällte Alizarin wird sorgfältig ausgewaschen und in Teigform in den Handel gebracht.

2. Nitroalizarin.

(Alizarinorange.) $[C_{14}H_7O_4NO_2]$

Von den beiden Modificationen des Nitroalizarin's ist nur die als β-Modification bezeichnete zur technischen Verwendung gekommen. Das β-Nitroalizarin bildet gelbliche Nadeln oder Blättchen, vom Schmelzpunkt 244°. Es sublimirt unter theilweiser Verkohlung in gelben Blättchen. In Betreff seiner Löslichkeit in Wasser, Alkohol, Eisessig etc. verhält es sich dem Alizarin sehr ähnlich. Seine Salze lösen sich mit purpurrother Farbe in Wasser, werden jedoch durch einen Alkaliüberschuss gefällt. Das Nitroalizarin giebt mit Kalk und Baryt braune Lacke. Es erzeugt auf Thonerdebeize ein röthliches Orange, auf Eisenbeize ein rothes Violett.

Darstellung. Das β-Nitroalizarin entsteht durch Einwirkung von

salpetriger Säure auf Alizarin, welches zu diesem Zweck entweder in Eisessig oder Nitrobenzol suspendirt, oder auf sehr dünnen Flächen ausgebreitet wird.

3. Alizarinblau. [$C_{17}H_{11}NO_4$ oder $C_{17}H_9NO_4$]

Das reine Alizarinblau bildet braune kupferglänzende Krystallnadeln, welche bei 268—270° schmelzen und sich unter theilweiser Zersetzung sublimiren lassen. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich wenig in Alkohol, leicht in Amylalkohol und Eisessig. Es besitzt sowohl den Charakter einer schwachen Säure, als den einer schwachen Base. Alkalien lösen es, wenn ein Ueberschuss derselben vermieden wurde, mit blauer Farbe. Ueberschüssige Alkalilauge fällt daraus die Salze in Form von grünen Flocken. In starken Säuren löst es sich mit rother Farbe, die entstandenen Salze werden jedoch bereits durch Wasser zersetzt. Zinkstaub bewirkt in alkalischer Lösung die Bildung einer löslichen Küpe.

Das Alizarinblau färbt Eisenbeize mit indigoblauem Ton an. Dasselbe hat jedoch trotz der grossen Erwartungen, welche man Anfangs davon hegte, keine bedeutende Verwendung in der Färberei gefunden, namentlich wohl, weil es dem Indigo gegenüber, den es ersetzen sollte, zu wenig echt und zu theuer ist.

Darstellung. Das Alizarinblau entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von Nitroalizarin, Glycerin und Schwefelsäure auf etwa 150°.

4. Purpurin. (Trioxyanthrachinon.) [$C_{14}H_8O_5$]

Das Purpurin krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in langen orangerothen Nadeln, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten und bei 100° unter Rothfärbung wasserfrei werden. Es sublimirt schon bei etwa 150° in rothen federartigen Nadeln und schmilzt bei 253°. In kochendem Wasser ist es sehr viel löslicher als Alizarin, ebenso in Alkohol und Aether. Die Lösung in Alkalien ist roth, in dünnen Schichten purpurfarbig. Eine verdünnte alkalische Lösung, wird an Luft und Licht sehr schnell gebleicht. Mit Kalk und Baryt giebt es in heissem Wasser völlig unlösliche Lacke. Kochende Alaunlösung nimmt das Purpurin ziemlich reichlich, zu einer gelbrothen, stark fluorescirenden Flüssigkeit auf, aus der sich beim Erkalten ein Niederschlag abscheidet, welcher neben freiem Purpurin den Thonerdelack desselben enthält.

Wird die Lösung von Purpurin in Soda mit einer ungenügenden Menge von Alaun versetzt, so entsteht ein unlöslicher rosenrother Lack. Auf Thonerdebeizen erzeugt das Purpurin scharlach- bis dunkelrothe Töne, welche durch Seife besonders lebhaft werden.

Darstellung. Das künstliche Purpurin entsteht durch Oxydation des Alizarins mit Braunstein, oder Arsensäure und Schwefelsäure.

Dem Purpurin isomer sind:

a) Isopurpurin. (Anthrapurpurin.)

Dasselbe krystallisirt in orangefarbenen wasserfreien Nadeln, welche sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwierig in Aether lösen. Es schmilzt über 360°. Die alkalische Lösung ist etwas röther, als die des Alizarins. Von dem Purpurin unterscheidet es sich durch die geringe Löslichkeit in siedender Alaunlösuug. Es färbt auf Thonerdebeize etwas gelblicher roth, als das Alizarin, auf Eisenbeize erzeugt es ein graues Violett von geringem Werth.

b) Flavopurpurin.

Das reine Flavopurpurin krystallisirt in wasserfreien gelben Nadeln, welche sich fast nicht in Wasser, leicht in kaltem Alkohol, sowie in Eisessig lösen. Der Schmelzpunkt liegt über 330°.

Die Lösung in Alkalien ist röther als die des Isopurpurins. Beim Verdünnen mit Wasser wird sie schmutzig gelbroth. Kohlensaures Natron löst es mit gelbrother Farbe. Es erzeugt auf Thonerdebeize ein sehr gelbes Roth, auf Eisenbeize ein rothes Violett. Ein unter dem Namen „gelbes Alizarin“ in den Handel kommendes Product besteht zum grössten Theil aus Flavopurpurin.

Flavopurpurin und Isopurpurin entstehen durch Verschmelzen der beiden isomeren Anthrachinondisulfosäuren und zwar entsteht das Flavopurpurin aus der hauptsächlich bei höherer Temperatur sich bildenden α-Säure, das Isopupurin aus der bei niederer Temperatur sich bildenden β-Säure. Beide bilden häufige Gemengtheile des käuflichen Alizarins. Ein an diesen Körpern reiches Product kommt unter dem Namen Alizarin für Roth in den Handel. Es erzeugt auf Thonerdebeize schön gelbrothe Töne, ist aber für Eisenbeizen wenig verwendbar. Ein reines Alizarin, welches auf Eisenbeize rein violette Töne erzeugt, führt den Handelsnamen Alizarin für Violett.

Allgemeiner Gang für die chemische Untersuchung von Farbstoffen.

Handelt es sich darum einen technischen Farbstoff, dessen Natur unbekannt ist, zu untersuchen, so wird ausser der Feststellung seiner Löslichkeit in Wasser oder Alkohol, ein Färbversuch stets das zunächst liegende Experiment sein. Man erkennt aus diesem einmal die Nüance, und lernt ausserdem das ganze Verhalten des Körpers der Faser gegenüber, kennen. Liegen über letzteres keine Angaben vor, so wird man zunächst im neutralen Bade auf Wolle zu färben versuchen. Bei allen wahren Neutralfarbstoffen, mit Ausnahme des Säuregrüns und Methylgrüns wird sich der Farbstoff vollständig fixiren und das Bad nahezu farblos werden. Bei grünen Farbstoffen wird man besser von vornherein Seide anwenden.

Färbt sich der Farbstoff ohne Beize nicht an, so versucht man es zunächst mit verdünnter Schwefelsäure, Alaun oder Zinnchlorid. Durch diese Zusätze lassen sich sowohl die Säure- als die Alkalifarbstoffe fixiren. Die Anzahl der Letzteren ist eine zu beschränkte (Alkaliblau, Alkaligrün) als dass ihre Erkennung Schwierigkeiten böte.

Gemenge verschiedener Farbstoffe charakterisiren sich gewöhnlich als solche, wenn man sie im pulverigen Zustande dünn über ein mit Wasser oder Alkohol befeuchtetes Filtrirpapier streut. Die einzelnen Gemengtheile erzeugen alsdann verschieden gefärbte Flecke auf demselben. Häufig lassen sich diese auch erkennen, wenn man einen Tropfen der Lösung auf Filtrirpapier fallen lässt. Der erzeugte Fleck ist alsdann an den Rändern anders gefärbt, als in der Mitte, weil die verschiedenen Farbstoffe das Papier ungleich durchdringen.

Die wichtigeren Reagentien für die Identificirung bekannter Farbstoffe sind: Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure, Alkalilauge und Zinkstaub, und speciell für die Azofarbstoffe noch Chlorcalciumlösung.

Concentrirte Säuren bewirken bei den meisten Farbstoffen charakteristische Farbenveränderungen.

Die Neutralfarbstoffe sind meistens die Salze einer Farbbase und diese zeigen gegen Alkalien häufig ein ganz verschiedenes Verhalten. So wird z. B. aus der Lösung eines Rosanilinsalzes die Base durch verdünnte Alkalilauge gefällt, während dieses bei einer Safraninlösung nicht der Fall ist.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen Zinkstaub und andere Reactionsmittel. Fast alle Farbstoffe werden durch diese entfärbt, doch ist der dabei stattfindende Process ein sehr verschiedener. Während z. B. die ganze Klasse der Azokörper völlig gespalten wird, so dass sich aus den Zersetzungsproducten der Farbstoff nicht leicht wieder herstellen lässt, gehen andere in sogenannte Leukobasen über, die sich an der Luft meist wenig oxydiren, durch passende Oxydationsmittel jedoch in den ursprünglichen Körper zurückgeführt werden können. Letztere Eigenschaft zeigen sämmtliche Farbstoffe der Rosanilinreihe.

Eine dritte Klasse von Farbkörpern wird durch Reductionsmittel ebenfalls entfärbt, die entstandene farblose Verbindung geht jedoch, namentlich in alkalischer Lösung, bei Berührung mit der Luft sehr schnell in den ursprünglichen Farbstoff über. Da diese Erscheinung der Indigoküpe völlig analog ist, so bezeichnen wir dieselbe im Nachfolgenden als „Küpenbildung." Kocht man z. B. eine stark gefärbt alkoholische Safraninlösung unter Zusatz von Alkalilauge mit Zinkstaub, so sieht man dieselbe sich schnell entfärben. Nimmt man die Reduction in einem Kolben vor, und verstopft denselben, nachdem durch Kochen zuvor die Luft ausgetrieben wurde, so hält sich die Flüssigkeit völlig farblos, nimmt jedoch beim Herausziehen des Stopfens plötzlich wieder die ursprüngliche Färbung an. Diesen sehr eleganten Vorlesungsversuch stellte A. W. Hofmann zuerst mit dem Magdalaroth an, derselbe lässt sich jedoch ebensogut mit dem leichter zugänglichen Safranin ausführen.

Ausser den beiden erwähnten Farbstoffen zeigt das Mauveïn, Chrysanilin und das Indulin analoge Erscheinungen, in geringerem Maasse das Methylenblau.

Azofarbstoffe werden bei der Reduction meist in der Weise gespalten, dass die beiden Stickstoffatome der Azogruppe sich auf die ursprünglichen Componenten vertheilen und zu Amidogruppen werden. Wurde z. B. eine Diazoverbindung mit einem Phenol zu einem Azofarbstoff combinirt, so erhält man bei der Reduction wieder das Amin, aus welchem der Diazokörper dargestellt wurde, das zweite Stickstoffatom des Letzteren findet sich aber in Form einer Amidogruppe im Phenol wieder, und man erhält so daneben ein Amidophenol, und zwar meistens das der Parastellung entsprechende. So giebt z. B. Oxyazobenzol $C_6H_5 - N = N - C_6H_4HO$, Anilin $C_6H_5NH_2$ und Paraamidophenol $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\ 1.\\HO\ 4.\end{matrix}$. Befindet sich in einem dieser Reste eine Sulfogruppe, so entstehen statt obiger Körper die entsprechenden Sulfosäuren. Dieses Verhalten der Azokörper giebt in vielen Fällen ein gutes Mittel an die Hand, um die Constitution derselben zu ergründen, doch erfordert die Trennung dieser Spaltungsproducte, namentlich da, wo sich in beiden Resten Sulfogruppen befinden, viel Uebung.

Man bedient sich zur Reduction statt des Zinkstaubs, besser einer saurer Zinnchlorürlösung. Dieselbe reducirt beim Erwärmen die meisten Azofarbstoffe sehr leicht. Das Zinn entfernt man mit Schwefelwasserstoff.

Basen kann man nach Zusatz von Alkalilauge mit Aether ausziehen, während die Sulfosäuren in der alkalischen Lösung bleiben. Ueber weitere Untersuchung und Trennung dieser Körper, lassen sich bestimmte Regeln nicht aufstellen. Häufig wird man zur Elementaranalyse schreiten müssen, ein ander Mal genügen einige einfache Reactionen, um zum Ziele zu gelangen.

Im Folgenden haben wir versucht die Reactionen der wichtigsten Farbstoffe nach Art eines analytischen Ganges zusammenzustellen. Die Anthracenfarbstoffe sind dabei fortgelassen worden, da dieselben eine scharf gesonderte Gruppe bilden, und wohl schwerlich mit den übrigen Theerfarbstoffen verwechselt werden können.

I. Neutralfarbstoffe.

1. Leicht löslich in heissem Wasser.

A. Nüance: Gelb bis gelbbraun.

Chrysanilin. Lösung durch Säure nicht veränderlich. Concentrirte Salpetersäure scheidet nach einiger Zeit das schwerlösliche krystallinische Nitrat ab. Zinkstaub: alkalische Küpe.

Chrysoïdin. Die Lösung wird durch verdünnte Säure roth, durch concentrirte gelbbraun gefärbt. Zinkstaub: in saurer Lösung völlige Zersetzung.

Phenylenbraun. Concentrirte Säuren: Rothbraun, beim Verdünnen gelbbraun. Zinkstaub in saurer Lösung: Zersetzung.

B. Nüance: Roth.

Rosanilin. Concentrirte Säuren: gelbbraun, beim Verdünnen roth. Alkalilauge: Braunrothe Fällung. Zinkstaub, sauer oder alkalisch: Beständiger Leukokörper.

Safranin. Concentrirte Schwefelsäure: Grün, beim Verdünnen durch Blau in Roth übergehend. Alkalilauge: in nicht zu concentrirten Lösungen, keine Fällung. Zinkstaub, alkalisch: Küpenbildung. Fluorescirt in alkoholischer Lösung.

Naphtalinrosa. Concentrirte Schwefelsäure: Blauschwarz. Alkoholische Lösung fluorescirt stark.

C. Nüance: Violett.

Mauveïn. Die violette Farbe der alkoholischen Lösung, schlägt durch Alkalien in Blauviolett um, die wässrige Lösung wird blauviolett gefällt.

Concentrirte Schwefelsäure: Blaugrün, beim Verdünnen durch Blau in Violett übergehend. Zinkstaub in alkalischem Alkohol: Küpenbildung.

Methylviolett. Alkalien in wässriger Lösung: braunviolette Fällung. Concentrirte Schwefelsäure: Gelbbraun, beim Verdünnen durch Grün und Blau in Blauviolett, auf Zusatz von essigsaurem Natron in Rothviolett übergehend. Zinkstaub: Bildung einer beständigen Leukobase. Die benzylirten Violetts sind von demselben nur durch die blauere Nüance verschieden.

D. Nüance: Blau.

Methylenblau. Concentrirte Schwefelsäure: Gelbgrün, beim Verdünnen Blau. Alkalilauge: farblose Fällung. Zinkstaub in saurer Lösung. Bildung eines Leukokörpers, welcher sich an der Luft allmählich, auf Zusatz von Eisenchlorid augenblicklich blau färbt.

E. Nüance: Grün.

Methylgrün. Die wässrige Lösung wird durch verdünnte Alkalien nicht gefällt. Ein mit der Farblösuug getränktes Papier, färbt sich beim Erhitzen auf 120° violett.

Bittermandelölgrün. Die wässrige Lösung wird durch Alkalien leicht gefällt. Der Farbstoff ändert seine Nüance beim Erhitzen auf 120 bis 130° nicht.

2. Unlöslich oder schwerlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol.

A. Nüance: Gelb.

Amidoazobenzol. Base gelb. Salze roth durch Wasser zersetzlich. Concentrirte Schwefelsäure: gelbbraun, beim Verdünnen roth. Zinkstaub: Völlige Spaltung.

B. Nüance: Violett bis Blau.

Diphenylrosanilin. Chlorhydrat leichtlöslich in Weingeist. Farbe blauviolett, durch Alkalien braun werdend. Zinkstaub: Leukobase.

Triphenylrosanilin. Chlorhydrat schwerlöslich in Alkohol von blauer Farbe. Base leichtlöslich, farblos. Concentrirte Schwefelsäure: Braun beim Verdünnen blau. Im Uebrigen wie das Vorige.

II. Säurefarbstoffe.

1. Löslich in Wasser.

A. Nüance: Gelb bis Orange.

Echtgelb (Amidoazobenzolsulfosäure). Wässrige Lösung gelb, durch Chlorcalcium nicht gefällt. Concentrirte Schwefelsäure: gelbbraun, beim Verdünnen roth. Zinkstaub in saurer Lösung: Spaltung.

Resorcingelb. Concentrirte Schwefelsäure: gelbbraun, beim Ver-

dünnen gelb. Chlorcalcium: krystallinischer Niederschlag. Concentrirte Salzsäure scheidet aus nicht zu verdünnten Lösungen die freie Säure in Form von grünschillernden Krystallen ab.

Orange IV (Diphenylaminorange). Concentrirte Schwefelsäure: Blauviolett, beim Verdünnen rothviolett. Verdünnte Säuren: Blauschillernde Krystallabscheidung. Chlorcalcium: weissliche Fällung.

Orange III (Dimethylanilinorange). Concentrirte Schwefelsäure: gelbbraun, beim Verdünnen roth. Wird schon durch sehr verdünnte Säuren roth gefärbt.

Chlorcalcium: Ausscheidung schwerlöslicher Blättchen. Die durch Zinkstaub reducirte Lösung giebt die Methylenblaureaction. (Siehe oben.)

Orange II (β-Naphtolorange). Concentrirte Schwefelsäure: Fuchsinroth, beim Verdünnen Orange. Chlorcalcium: Nur in concentrirten Lösungen Krystallausscheidung.

Orange G. Concentrirte Schwefelsäure: Orange. Chlorcalcium: keine Fällung.

Orange I (α-Naphtolorange).

Verdünnte Säuren: Abscheidung braunschillernder Krystalle. Concentrirte Schwefelsäure: rothviolett, beim Verdünnen roth. Alkalilauge: roth,

Pikrinsäure. Wässrige Lösung grünlich gelb, sehr bitter schmeckend. Kalilauge: krystallinischer Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen.

Binitronaphtol (Natronsalz). Verdünnte Säuren: gelbe Fällung. Verpufft beim Erhitzen. Schmeckt nicht bitter. Zinkstaub in saurer Lösung, Entfärbung: auf Zusatz von Eisenchlorid fallen braunschillernde Krystalle von Diimidonaphtol.

Binitronaphtolsulfosäure (Kaliumsalz). Bläht sich beim Erhitzen auf. Die Lösung wird durch Säuren nicht gefällt. Schwefelgehalt! Sonst dem Vorigen ähnlich.

Fluoresceïn. Alkalische Lösung stark fluorescirend. Säuren erzeugen in concentrirter Lösung einen gelben Niederschlag. Zinkstaub wirkt entfärbend. Durch Oxydationsmittel wird Farbe und Fluorescenz wiederhergestellt.

B. Nüance: Roth.

Säurefuchsin. Alkalien entfärben die rothe Lösung. Concentrirte Schwefelsäure: orangeroth, beim Verdünnen roth.

Eosin. Stark gelb fluorescirende Lösung. Säuren fällen einen gelbrothen Niederschlag. Mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt es beim Erhitzen Bromdämpfe.

Erythrosin. Ohne Fluorescenz. Durch Säuren gelbroth gefällt. Entwickelt beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure violette Joddämpfe. Reducirt man Eosin oder Erythrosin mit Zinkstaub, so entsteht eine

farblose Lösung, welche auf Zusatz von Kaliumbichromat eine grüne Fluorescenz annimmt.

Nopalin. (Eosinscharlach.) Lösung nicht fluorescirend, durch Säuren gelb gefällt. Verglimmt beim Erhitzen und entwickelt Bromdämpfe.

Alle Eosinfarbstoffe lassen sich von den rothen Azofarbstoffen dadurch unterscheiden, dass sie sämmtlichen schon aus ziemlich verdünnten Lösungen durch Säuren gefällt werden, was bei den Letzteren nicht der Fall ist.

Ponceau R. RR. RRR. und G. Werden durch Schwefelsäure roth gelöst, welche Farbe auch beim Verdünnen ziemlich unverändert bleibt. Für ihre Unterscheidung ist ein genaues Vergleichen der Nüance, sowie ein Studium der Spaltungsproducte nöthig.

Echtroth. (Roscellin.) Lösung gelbbraun. Concentrirte Schwefelsäure: Blauviolett, beim Verdünnen Braunfärbung und Trübung. Chlorcalcium: gallertartiger Niederschlag.

Biebricher Scharlach. Concentrirte Schwefelsäure: Dunkelgrün, beim Verdünnen durch Violett unter Fällung in Roth übergehend. Chlorcalcium: amorpher Niederschlag.

Croceïnscharlach. Concentrirte Schwefelsäure: Blau, beim Verdünnen roth, ohne Fällung. Chlorcalciumlösung: kein Niederschlag.

C. Nüance: Violett, blau und grau.

Wasserblau. Das Wasserblau kommt in den verschiedensten Nüancen, vom blauen Violett, bis zum grünstichigen Blau im Handel vor. Die Salze sind in Wasser leicht löslich und werden durch verdünnte Säuren nicht gefällt. Concentrirte Schwefelsäure: Braun, beim Verdünnen blau. Alkalilauge: Entfärbung.

Indulin und Nigrosin. Alkalische Lösung: grauviolett, durch Säuren blau gefällt. Concentrirte Schwefelsäure: grünlich blau.

2. Spritlösliche Säurefarbstoffe.

Von spritlöslichen Säurefarbstoffen sind nur die verschiedenen Marken des Spriteosins zu erwähnen. Dieselben lösen sich am leichtesten in 50procentigem Weingeist und werden aus dieser Lösung gelb gefällt.

Im Allgemeinen zeigen sie ganz den Charakter der übrigen Eosinfarbstoffe.

Spectroskopische Untersuchung der Farbstoffe.

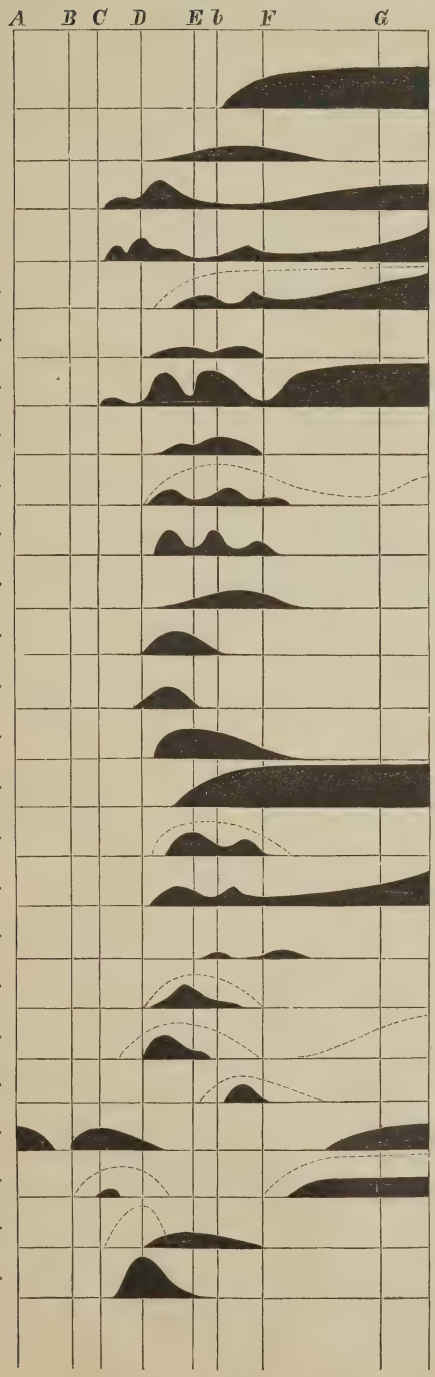
Lässt man weisses Licht auf die Lösung eines Farbstoffes fallen, so wird bekanntlich ein Theil der farbigen Strahlen, aus denen jenes zusammengesetzt war, absorbirt, ein anderer Theil hindurchgelassen. Zerlegt man das weisse Licht vorher durch ein Prisma in seine Componenten, so findet ebenfalls die Absorption derselben Strahlen statt, diese werden im Spectrum ausgelöscht und an ihrer Stelle erscheinen nun mehr oder weniger scharf abgegrenzte dunkle Streifen. Die Intensität und Breite der letzteren wird wesentlich durch die Concentration der Farbstofflösungen, sowie durch die Dicke der Schicht beeinflusst.

Die Absorption erstreckt sich zunächst auf die, dem Farbstoff entsprechenden Complementärfarben. So giebt z. B. eine verdünnte Lösung von Fuchsin einen schwarzen Streifen im Gelbgrün, während alle übrigen Farben hindurchgehen, oder doch wenig geschwächt werden. Bei concentrirteren Lösungen verbreitert sich der Streifen nach Blau hin, so dass dieses, sowie das Violett schliesslich verlöscht werden. Die Absorptionsstreifen vieler Farbstoffe sind charakteristisch genug um letztere bei einiger Uebung dadurch identificiren zu können. Es gehört aber immerhin grosse Uebung dazu um das Spectroskop mit Erfolg anwenden zu können. Im Allgemeinen ist dasselbe nichts weiter als ein verschärftes Auge und man wird, wenn man nicht gelegentlich in grobe Irrthümer verfallen will, stets Vergleichsobjecte zur Hand nehmen müssen. Für spectroskopische Untersuchung von Farbstoffen genügen die, zuerst von John Browning in London construirten Taschenspectroskope. Ein Vergleichsprisma an denselben ist durchaus zu empfehlen, da es ohne dasselbe schwierig ist, die Stellung der Absorptionsstreifen zu bestimmen.

Die Taschenspectroskope haben vor Allem die grosse Bequemlichkeit des geradlinigen Sehens. Für bequemeren Gebrauch desselben hat H. Vogel ein sehr praktisches Stativ construirt. In Ermangelung des Letzteren behilft man sich, indem man das Spectroskop in einen gewöhnlichen Bürettenhalter spannt und die zu untersuchenden Flüssigkeiten in Reagensgläsern oder besser in Fläschchen mit parallelen Wänden, vor dem gegen ein Fenster gerichteten Spalt befestigt. Man stellt die Spalt- und Fernrohrverschiebung derart, dass die Frauenhofer'schen Linien im zerstreuten Tageslicht scharf und deutlich hervortreten. Dabei ist das Vergleichsprisma derart zu dirigiren, dass man im Gesichtsfelde scheinbar ein einziges, durch eine dunkele Querlinie in zwei gleiche Hälften getheiltes Spectrum erblickt.

Zunächst suche man sich über die Lage der hauptsächlichsten Frauenhofer'schen Linien zu orientiren, da diese gewissermaassen die Skala für

Fig. 35.



Alizarin in Alkohol.
- - - + NH_3.
- - Wasser + NH_3.
- - Alkohol + KHO.
Purpurin in Alkohol.
- - - concentrirt (punktirte Curve).
- - - + NH_3.
- - - + KHO.
- - - in Wasser.
- - - - - + Alaun.
- - - - - - concentrirt (punktirte Curve).
Purpurinamid.
Alizarinamid.
Fuchsin.
Corallin in Wasser.
- - Alkohol.
Rosolsäure.
Eosin in Alkohol.
- concentrirt (punktirte Curve).
- - in Amylalkohol.
- - sauer.
Safranin.
Naphtalinroth.
- concentrirt (punkt. Curve).
Fluoresceïn.
- concentrirt (punktirte Curve).
Jodgrün.
Methylrosanilin-Pikrat.
- concentrirt (punktirte Curve).
Anilinblau in Wasser.
- - Alkohol (punktirte Curve).
Methylviolett.

die Absorptionsspectra bilden. Eine eigentliche Skala ist an den Taschenspectroskopen schwierig anzubringen und für den vorliegenden Zweck auch leicht zu entbehren.

Die wichtigsten Frauenhofer'schen Linien werden mit den Anfangsbuchstaben des Abphabets: A, a, B, C, D, E, F, G, h, H′ und H″ bezeichnet. Von den Hauptlinien liegen A und B im Roth, C im Orange, D im Gelb, E im Grün, F im Blau, G im Indigo und H im Violett.

Da die Linie D im Gelb mit der Natriumlinie zusammenfällt, so dient dieselbe zweckmässig als Ausgangspunkt für die Aufsuchung der anderen Linien. Man richtet am besten, während man das Tagesspectrum durch das Hauptprisma betrachtet, das Vergleichsprisma auf eine Kochsalzflamme und wird sich alsdann leicht über die links und rechts von der Natriumlinie liegenden Linien orientiren können, namentlich, wenn man die vorstehende Tabelle zu Hilfe nimmt. In letzterer sind die Lagen der Absorptionspectra der wichtigsten Farbstoffe, soweit sie bekannt sind, in der meist gebräuchlichen Weise durch Curven angedeutet.

Dieselben sollen durch ihre Höhe und Form die Intensität der Verdunklung und das allmähliche Abnehmen derselben nach den Seiten hin, ausdrücken.

Die Absorption ist an der Stelle am stärksten, wo die Curve ihren höchsten Punkt erreicht.

Ultramarin.

Von

Dr. E. Büchner,

Ultramarinfabrikant in Pfungstadt.

Die analytische Controle der Ultramarinfabrikation zerfällt in die bekannten drei Theile: Prüfung der Rohmaterialien, Beaufsichtigung des Betriebes und Untersuchung des fertigen Productes. Es sei hier die Bemerkung nicht unterlassen, dass seit der mehr rationellen Fabrikation des Ultramarins tüchtige Analytiker zwar mit Recht von den Fabrikanten gesucht und geschätzt sind, dass aber für viele wichtige Fragen (wie Feststellung der Güte der Rohmaterialien u. s. w.) die praktische Erfahrung und Erprobung im Betriebe die eigentlich entscheidende Antwort bis heute noch geben muss.

I. Prüfung der Rohmaterialien.

Es kommen hier in Betracht: Thon, Kieselsäure, Schwefel, Soda, Glaubersalz, Harz und Pech.

1. **Thon.** Derselbe bildet die Basis der Ultramarinfabrikation. Von seiner Güte und richtigen Beschaffenheit hängt sozusagen Alles ab. Er wird im rohen Zustande oder fein geschlämmt (in beiden Fällen entweder calcinirt oder nicht calcinirt) verwendet. Meistens zieht man wohl den geschlämmten Thon vor, weil derselbe reinere Farben giebt. Auch von dem vorhergehenden Calciniren (schwachen Brennen) des Thones hängt die Nüance der Farbe ab. Der calcinirte Thon lässt sich (in Folge der Vergrösserung seiner angreifbaren Oberfläche) durch die Soda leichter aufschliessen.

Die physikalische Prüfung des Thones erstreckt sich auf Schlämmanalysen (zur Feststellung des Gehaltes an beigemengtem Sand), Bestimmung des specifischen Gewichtes und der Feuerbeständigkeit, resp. Schmelzbarkeit, sowie auf die Untersuchung des Schwindevermögens.

Bei der chemischen Analyse des Thones kommt es hauptsächlich auf das Verhältniss der freien Kieselsäure zu der chemisch gebundenen an. Denn gerade hierauf lassen sich die bei der Ultramarinfabrikation öfters vorkommenden Unterschiede grösstentheils zurückführen. Welches Verhältniss hierbei das Richtige ist, hängt von den darzustellenden Sorten ab. Für säurefeste Sodaultramarine wird das Verhältniss ein grösseres sein müssen, als wie für leichter zersetzbare Sulfatultramarine. — Der Gang der Thonanalyse ist fast genau derselbe wie bei der Ultramarinanalyse; nur schliesst man im ersteren Falle mit concentrirter Schwefelsäure auf. Es ist unbedingt nothwendig, dass der Thon auf das Feinste zerrieben und alsdann gesiebt wird. Das Aufschliessen geschieht im bedeckten Platintiegel. Man erwärmt etwa 20 Stunden lang und zwar stets bis zum Rauchen der Schwefelsäure. Der Rückstand wird in Wasser vertheilt und 2—3 mal durch Decantation mit Wasser ausgewaschen, sodann in den Platintiegel zurückgebracht und nach Entfernung des vorhandenen Wassers durch Abgiessen und Austrocknen abermals 12 Stunden lang mit concentrirter Schwefelsäure wie oben behandelt. Nun wird Alles vereinigt und nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt. Auf dem Filter bleibt Gesammtkieselsäure und Thonrückstand.

Zur Trennung derselben bringt man den geglühten und gewogenen Niederschlag in eine Silberschale und übergiesst ihn mit Wasser unter Zusatz von Stücken Aetzkali. Nach 6—12 stündigem Stehen verdünnt man mit viel Wasser und filtrirt. Im Filtrat findet sich die Kieselsäure, während der Thonrückstand ungelöst bleibt.

Um die im Thone vorhandene freie Kieselsäure zu erfahren, kocht man 2—3 g desselben (im lufttrocknen Zustande) wiederholt mit Sodalösung aus, filtrirt, verdampft unter Zusatz von Salzsäure und scheidet die Kieselsäure wie gewöhnlich ab. Durch Differenz ergiebt sich alsdann die chemisch gebundene Kieselsäure.

2. **Kieselsäure.** Als solche kommt in Anwendung feinstgemahlener Quarzsand, Infusorienerde, sowie die bei der Darstellung der schwefelsauren Thonerde resultirende Kieselsäure. Der erstere ist immer rein. Die Infusorienerde muss gut geschlämmt sein, weil sie sonst noch zu viel lehmartige Bestandtheile enthält und muss vor dem Gebrauch scharf getrocknet werden. Sie hat aber den grossen Nachtheil, dass sie die Mischung zu voluminös macht. Die letztgenannte Kieselsäure kann noch grössere Mengen Schwefelsäure enthalten — ein Umstand, der jedoch nicht weiter in Betracht zu ziehen ist. Hier die Analyse einer solchen Kieselsäure:

Glühverlust	7. 45
Kieselsäure	79. 14
Thonerde	7. 92

Eisenoxyd	1. 20
Schwefelsäure (H_2SO_4)	3. 02

Auch enthält diese Kieselsäure öfters grössere oder kleinere Mengen Arsen.

3. **Schwefel.** Man verwendet Rohschwefel oder regenerirten Schwefel (in Stangen oder Brocken). Den Rohschwefel prüft man auf erdige Verunreinigungen, indem man eine grössere Gewichtsmenge desselben verbrennt und den Rückstand wägt.

Der regenerirte Schwefel enthält oft ziemliche Mengen von Cyanverbindungen, welche zwar nichts zu sagen haben, aber nach des Verfassers Ansicht die Ursache zu den im Rohultramarin öfters sich zeigenden kleinen Kryställchen sind.

4. **Soda.** Sowohl die Le Blanc-Soda, als auch die Ammoniak-Soda finden Anwendung. Ueber letztere ist vielfach die Ansicht verbreitet, dass sich dieselbe für die Ultramarinfabrikation nicht eigne. Diese Ansicht ist jedoch eine völlig irrige. Verfasser hat gerade mit Ammoniaksoda die schönsten Resultate erzielt. Nur darf man nicht die gewöhnliche (leichte) Ammoniaksoda hierzu verwenden, da dieselbe beim Erhitzen stark schwindet. Die Solvay'schen Fabriken liefern für Ultramarin-, Glasfabriken u. s. w. eine Soda, welche, nachdem sie aus den Trockenöfen herausgekommen ist, nochmals in Calciniröfen geglüht wird. Die so erhaltene schwere Ammoniaksoda schwindet nicht mehr beim Erhitzen und zeigt ein beträchtlich höheres specifisches Gewicht im Vergleiche zur leichten Soda (etwa 1,2 gegen 0,95).

Demnach wird sich die Prüfung der Soda nach den S. 172 näher angegebenen Methoden vollziehen. Liegt Ammoniaksoda vor, so hat man dieselbe auf Schwindungsvermögen oder specifisches Gewicht zu prüfen, um sich zu überzeugen, dass es schwere Soda ist.

Auf Schwindungsvermögen prüft man die Ammoniaksoda dadurch, dass man einen geräumigen Platintiegel bis zu einer gewissen Stelle mit derselben anfüllt und zusieht, ob nach stärkerem Erhitzen des Tiegels eine irgendwie erhebliche Volumenverminderung eingetreten ist.

Das specifische Gewicht der schweren Ammoniaksoda stellt man am einfachsten nach S. 173 oder auch dadurch fest, dass man ein Blechgefäss von etwa 1 l Inhalt, dessen Gewicht und Volumen ermittelt ist, bis zum Rande mit der Soda anfüllt. Wesentlich hierbei ist, dass man die Soda in einzelnen Portionen hineinbringt und mit einem breiten Porzellan-Pistill möglichst stark hineinpresst, ehe man weiter auffüllt. Schliesslich streicht man die über dem Rand des Gefässes befindliche Soda mit einer Glasplatte ab, wägt und findet hieraus auf bekannte Weise das spec. Gewicht.

Bei einiger Uebung unterscheidet man schwere Ammoniaksoda von leichter schon durch das deutlich zu fühlende schwerere Gewicht, wenn

man mit der betr. Probe seine Hand füllt. Unbedingt nöthig ist es auch, den Kochsalzgehalt der Soda zu bestimmen. Zu diesem Zwecke löst man 2—5 g in verdünnter Salpetersäure, fällt mit Silberlösung, filtrirt auf ein Filter, welches durch ein gleich schweres zweites Filter tarirt wurde und trocknet bei 100°. Eine Soda mit mehr als 2 % Kochsalz ist entschieden zu verwerfen.

5. **Glaubersalz.** Viele Ultramarinfabriken gewinnen dasselbe aus ihren Laugen wieder. Seine Untersuchung findet nach bekannten Methoden (S. 155) statt.

6. **Harz und Pech** werden ebenfalls wie der Rohschwefel durch Verbrennen einer grösseren Menge auf erdige Verunreinigungen geprüft.

II. Controle des Betriebes.

1. **Beaufsichtigung des Brennprocesses.** Zum vollen Verständniss des hier Gesagten ist eine kurze Orientirung auf dem technischen Gebiete der Ultramarinfabrikation nothwendig. Die Rohmaterialien werden aufs feinste gemahlen, gesiebt, und in genau abgewogenen Mengen mit einander vermischt und die nochmals gemahlene Mischung wird gebrannt. (Tiegel- oder Muffelbrand.)

Das Brennen ist die wichtigste und difficilste Operation in der ganzen Fabrikation. Neben einem richtig gewählten Mischungssatze und dem guten, gleichmässigen Einfüllen der Mischung bedingt vor Allem das Brennen die Erzielung eines tadellosen Productes. Die richtige Leitung des Brennprocesses ist bis jetzt fast ausschliesslich Sache der Erfahrung. Zweckmässig ist es aber immerhin nach meiner Ansicht, den Verlauf des Processes durch Gasanalysen zu verfolgen, da hieraus mit der Zeit sichere Anhaltspunkte gewonnen werden dürften. Man ermittelt den Gehalt an Sauerstoff mit dem Apparate von Bunte (S. 59) oder Orsat (S. 68), die schweflige Säure mit dem Reich'schen Apparate (S. 129). Für die Bestimmung des **COS**, welches nach des Verfassers Untersuchungen in grosser Menge bei dem Bildungsprocess des Ultramarins auftritt, fehlt eine geeignete Methode.

Auch Temperaturbestimmungen werden zweckmässig ausgeführt[1]). Leider stossen dieselben nur auf die Schwierigkeit der Beschaffung geeigneter und zuverlässiger Pyrometer.

2. **Prüfung auf Deckkräftigkeit (Farbekraft).** Nach dem Brennen wird das erhaltene Rohblau in 4—5 Sorten sortirt, von denen jede einzeln für sich weiter verarbeitet wird. Man befreit das Rohblau durch Auslaugen möglichst vollständig von dem Glaubersalz, worauf das Nassmahlen und Schlämmen folgt.

[1]) Vgl. meine Abhandlung in Dingl. pol. J. 1879, Bd. **232**, 429.

Es ist nun Sache des Analytikers, von Zeit zu Zeit ebensowohl Mahl- als Schlämmproben zu entnehmen, dieselben auf Nüance und auf Deckkräftigkeit zu untersuchen und hieraus die Dauer des Nassmahlens und Schlämmens zu reguliren. Es hängt nämlich der Dunkelgrad der Sorten — abgesehen von der angewandten Mischung — von dem kürzeren oder längeren Mahlen und Schlämmen ab. Je länger die Flüssigkeit in den Schlämmbottichen stehen bleibt, desto mehr werden sich die specifisch schwereren, dunkleren Theile zu Boden setzen und die leichteren, helleren Theile schwimmend bleiben.

Zur Prüfung auf Deckkräftigkeit mischt man 0,1 g der zu untersuchenden Sorte in einer Reibschale innig (aber ohne dabei zu stark zu reiben) mit 1 g gebranntem Thon. Die Mischung streicht man mittelst Hornfarbmessers auf einem Bogen gelben Papieres aus und vergleicht sie mit der Normalmischung. Hauptsache bei dieser Prüfung ist gutes, helles, aber nicht blendendes Licht. Zum Erkennen geringer Unterschiede bedarf es freilich einer längeren Uebung.

3. **Prüfung auf freien Schwefel.** Das getrocknete Ultramarin wird auf freien Schwefel untersucht. Etwa 1 g Substanz wird in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre langsam erhitzt. Bildet sich hierbei in dem kälteren Theile des Röhrchens ein einigermaassen erheblicher Anlauf von Schwefel, so muss die Waare durch Abbrennen in Pfannen über freiem Feuer unter beständigem Umrühren entschwefelt werden — eine immerhin difficile Operation, weil bei zu starkem Rösten das Ultramarin an Feuer verliert, „stumpf“ wird.

III. Die Ultramarin-Analyse.

Die Analyse des Ultramarins im Betriebe der Ultramarinfabriken beschränkt sich auf Ermittlung des Gehaltes an freier und chemisch gebundener Kieselsäure, an Thonerde, Natron und Gesammtschwefel.

1. **Bestimmung der Gesammtkieselsäure, des Thonrückstandes und des Gesammtschwefels.** Etwa 10—20 g Ultramarin werden durch 2—3maliges Decantiren einigermaassen ausgewaschen, wobei man, um ein klares Filtrat zu erhalten, etwas Salmiak oder noch besser Alkohol hinzusetzt. Alsdann dampft man mit einer verdünnten Lösung von schwefligsaurem Natron im Wasserbade bis fast zur Trockne ein[1]). Hierauf wäscht man so lange aus, bis eine trockene Probe des Ultramarins, mit wenig Wasser angenetzt und abfiltrirt, im Filtrate keine Spur einer Trübung mit Chlorbarium mehr giebt. Diese letzte Operation ist sehr wichtig, da sonst

[1]) Es geschieht dies, um den freien Schwefel zu entfernen, da durch Schwefelkohlenstoff nur etwa 40—60 % desselben ausgezogen wird.

ein späteres Trocknen nicht ohne Aenderung der Zusammensetzung des Ultramarins zu bewerkstelligen ist. Ist das Ultramarin völlig ausgewaschen, so können Blau, Roth und Gelb ohne die geringste Aenderung bei 110—140, ja 150° getrocknet werden.

Das nach nochmaligem Feinreiben bei 130—140° getrocknete Ultramarin füllt man heiss in ein Fläschchen mit eingeriebenem Glasstöpsel.

1 g der getrockneten Substanz wiegt man in einer Porzellanschale ab, verrührt sorgfältigst[1]) mit Wasser und setzt 1—2 ccm Brom hinzu. Ist dasselbe theilweise gelöst (was an der gelben Farbe der Flüssigkeit erkennbar ist), so giebt man 15—20 ccm Salpetersäure hinzu und dampft im Wasserbade zur Trockne. Alsdann nimmt man mit Wasser auf, setzt etwa 20 ccm Salzsäure hinzu und dampft abermals ein. (Dieses zweite Eindampfen geschieht, um die Salpetersäure, welche den Barytniederschlag vermehren würde, wegzuschaffen und um die Kieselsäure sicher unlöslich zu machen.) Man übergiesst nun mit Salzsäure, lässt längere Zeit (in der Kälte 12, in der Wärme 3 Stunden) stehen, verdünnt hierauf mit Wasser und filtrirt ab. Auf dem Filter bleibt Kieselsäure und Thonrückstand. Dieselben werden auf die S. 338 beschriebene Weise von einander getrennt. Die freie Kieselsäure bestimmt man ebenfalls nach S. 338. Zur Bestimmung des Gesammtschwefels wird das Filtrat zum Sieden erhitzt und mit Chlorbarium gefällt.

Sollte, was allerdings selten vorkommt, der Eisengehalt des Ultramarins ein beträchtlicher sein, so wird das Filtrat vom schwefelsauren Baryt-Niederschlage mit Zink reducirt und mit Chamäleonlösung titrirt.

2. **Bestimmung der Thonerde und des Natrons.** 1 g des nach No. 1 ausgewaschenen und getrockneten Ultramarins wird ebenfalls mit Wasser sorgfältigst verrührt und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Nach einigem Stehen unter zeitweiligem Umrühren wird erhitzt, bis sich die Lösung klar absetzt. Alsdann filtrirt man, wobei Schwefel, Thonrückstand und etwas Kieselsäure ungelöst bleiben. Dieser Rückstand wird nach dem Glühen gewogen. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser und Salzsäure befeuchtet und abermals getrocknet. Alsdann übergiesst man mit Salzsäure, verdünnt nach einigem Stehen mit Wasser und filtrirt. Im Filter bleibt Kieselsäure, die zu dem bei der ersten Filtration erhaltenen Rückstand addirt den Gehalt an Gesammt-Kieselsäure und Thonrückstand ergiebt, was also eine willkommene Controle der sub 1 beschriebenen Bestimmung ist.

Das Filtrat wird zur Trockene verdampft, um die überschüssige Salz-

[1]) Geschieht dieses Verrühren nicht äusserst sorgfältig, so bilden sich Klümpchen, welche nur aussen zersetzt werden, während im Inneren das Ultramarin kaum angegriffen wird.

säure zu entfernen. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt und das Ganze abermals im Wasserbade vollkommen eingetrocknet. Hierdurch erreicht man, dass sich die Thonerde leicht und vollkommen auswaschen lässt. Man nimmt nun den Rückstand mit heissem Wasser auf, versetzt die Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak, erhitzt und filtrirt. Die auf dem Filter bleibende Thonerde wird geglüht und gewogen.

Zur Bestimmung des Natrons wird das Filtrat mit etwas Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure versetzt und zur Trockene verdampft. (Hierbei tritt nie ein Hinaufsteigen der Salze an den Wänden der Schale ein.) Der Rückstand wird sehr stark geglüht und das erhaltene Na_2SO_4 als Natrium in Rechnung gebracht.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 112473654